

Hydrogenolyse von Glycerol an heterogenen Kupfer- und Rutheniumkatalysatoren



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Arne Martin Bienholz

aus Dieburg

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Tag der Einreichung:	25.Mai 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	12.Juli 2012

Darmstadt 2012

D 17

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Artikel

- Arne Bienholz, Raoul Blume, Axel Knop-Gericke, Frank Girgsdies, Malte Behrens, Peter Claus, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (4), 999 – 1005.
- Arne Bienholz, Heiko Hofmann, Peter Claus, *Appl. Catal. A* **2011**, 391 (1 – 2), 153 – 157.
- Arne Bienholz, Frederick Schwab, Peter Claus, *Green Chem.* **2010**, 12 (2), 290 – 295.
- Armin Brandner, Kerstin Lehnert, Arne Bienholz, Martin Lucas, Peter Claus, *Top. Catal.* **2009**, 52(3), 278 – 287.

Konferenzbeiträge

- Arne Bienholz, Heiko Hofmann, Frederick Schwab, Peter Claus: *Hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts*, 6th International Conference on Environmental Catalysis, 12. – 15.09.2010, Peking.
- Arne Bienholz, Heiko Hofmann, Frederick Schwab, Peter Claus: *Selektive Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,2-Propandiol an Cu-Katalysatoren: Aktivität, Partikelgröße und Desaktivierung*, 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 10. – 12.03.2010, Weimar.
- Peter Bauer, Arne Beinholz, Peter Claus: *Produktion hochwertiger Chemikalien auf Biomassebasis: Chemokatalytische Umsetzung der Triglycerid-Spaltprodukte Glycerol und Linolsäure*, Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe – Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik, 20. – 21.01.2010, Frankfurt(M).
- A. Bienholz, F. Schwab, M. Lucas, P. Claus: *Hydrogenolysis of glycerol over copper and ruthenium catalysts*, EuropaCat IX “Catalysis for a Sustainable World”, 30.08 – 04.09.2009, Salamanca.

- Arne Bienholz, Peter Claus: *Ru- und Cu-katalysierte Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,2-Propandiol*, 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. – 13.03.2009, Weimar.
- Arne Bienholz, Peter Claus: *Catalytic conversion of glycerol to value-added products*, 5th International Conference on Environmental Catalysis, 31.08. – 03.09.2008, Belfast.
- Kerstin Lehnert, Peter Bauer, Arne Bienholz, Armin Brandner, Martin Lucas, Peter Claus: *Produktion hochwertiger Chemikalien auf Biomassebasis: Umsetzung von Glycerol und Linolsäure*, Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe – Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik, 17. – 19.02.2008, Frankfurt(M).

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus für die Möglichkeit der Durchführung dieser Dissertation in seinem Arbeitskreis, die freundliche Betreuung und die Unterstützung.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für das wunderbare Arbeitsklima danken, aber auch für die Freundschaften und gemeinsamen Aktivitäten über die Arbeit hinaus. Ein besonderer Dank gilt Martin Lucas für seine Beratung bei technischen Problemen. Zudem danke ich allen Kollegen aus dem Büro 123 für die angenehme Zeit sowie die fachlichen Diskussionen. Studenten, die mit ihren Vertiefungs- (Onur Kesar und René Eckert) und Diplomarbeiten (Frederick Schwab und Heiko Hofmann) am Gelingen dieser Arbeit mitgewirkt haben, danke ich für ihren Beitrag.

Für das Messen von Proben danke ich Torsten Schulz (TU Darmstadt, TEM), Katrin Hofmann (TU Darmstadt, XRD), Frank Girgsdies (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, XRD), Raoul Blume (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, XPS), Anja Simmola (Leibniz-Institut für Katalyse, ICP-OES) sowie Helmut Schneider (TU Darmstadt, REM-EDX).

Den Werkstätten für Metall, Elektronik und Glas danke ich für ihre schnelle und präzise Hilfe bei technischen Problemen.

Zuletzt möchte ich meiner Familie für die stete Unterstützung, den Rückhalt und die Ermutigungen während meines Studium und der Promotion ganz besonders danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik	2
2.1	1,2-Propandiol	2
2.2	1,3-Propandiol	3
2.3	Hydrogenolyse von Glycerol	4
2.3.1	Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,2-Propandiol	4
2.3.1.1	Reaktion in der flüssigen Phase	4
2.3.1.2	Reaktion in der Gasphase	11
2.3.2	Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,3-Propandiol	12
2.3.3	Der Mechanismus	13
2.4	Desaktivierung von Cu/ZnO-Katalysatoren	17
3	Aufgabenstellung	19
4	Experimentelles	20
4.1	Katalysatorpräparation	20
4.1.1	Rutheniumkatalysatoren	20
4.1.2	Platinkatalysatoren	21
4.1.3	Kupferkatalysatoren	22
4.1.4	Formierung der Katalysatoren	24
4.2	Versuchsdurchführung	25
4.2.1	Versuche im Satzbetrieb	25
4.2.2	Kontinuierliche Versuche	26
4.2.2.1	Kontinuierliche Versuche in der flüssigen Phase	26
4.2.2.2	Kontinuierliche Versuche in der Gasphase	27
4.3	Analytik	27
4.4	Berechnung des Umsatzes und der Selektivitäten anhand der HPLC- bzw. GC- Chromatogramme	29
4.5	Katalysatorcharakterisierung	32
4.5.1	Bestimmung der Reduktionseigenschaften sowie der spezifischen Kupferoberfläche	32
4.5.2	Bestimmung der Kristallphasen sowie der mittleren Kristallitdurchmesser	33
4.5.3	Bestimmung der mittleren Metallpartikelgröße sowie der Morphologie	33

4.5.4	Bestimmung der Katalysatorzusammensetzung	34
4.5.5	Bestimmung der Katalysatormorphologie	34
4.5.6	Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung	34
4.5.7	Bestimmung des Oxidationszustands und der Oberflächenzusammensetzung	34
5	Ergebnisse und Diskussion	35
5.1	Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase im Satzbetrieb	35
5.1.1	Ruthenium als Aktivmetall	35
5.1.2	Kupfer als Aktivmetall	37
5.1.2.1	Der Katalysator Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -γ-Al ₂ O ₃	38
5.1.2.2	Tonerden als Trägermaterialien für Kupferkatalysatoren	40
5.1.2.3	Industrielle Kupferkatalysatoren	41
5.1.2.4	CuO/ZnO-Katalysatoren	44
5.1.2.4.1	Variation der Präparationsmethode	44
5.1.2.4.2	Variation des Kupferoxidanteils des Katalysators	45
5.1.2.4.3	Variation der Katalysatormasse	46
5.1.2.4.4	Variation der Reaktionstemperatur	48
5.1.2.4.5	Recycling der CuO/ZnO-Katalysatoren	52
5.1.2.4.6	Variation des Lösungsmittels	59
5.1.2.5	CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃ -Katalysatoren	63
5.1.2.5.1	Katalytische Aktivität in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen	63
5.1.2.5.2	Stabilität des Katalysators Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	69
5.1.2.5.3	Charakterisierung des Katalysators CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃	73
5.1.2.5.4	Der stabilisierende Effekt von Ga ₂ O ₃	84
5.2	Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase im kontinuierlichen Betrieb	84
5.2.1	Einzelversuche	84
5.2.1.1	Analyse der flüssigen Phase	85
5.2.1.2	Analyse der Gasphase	88
5.2.1.3	Hydroxyaceton als Edukt	92
5.2.2	Langzeitversuche	93
5.3	Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase	94

5.3.1	Der Katalysator Ru/TiO ₂	94
5.3.2	Der Katalysator Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ - γ -Al ₂ O ₃	96
5.3.3	Der Katalysator Cu/SiO ₂	99
5.3.3.1	Einfluss von Druck, Temperatur und Wasserstoffvolumenstrom	99
5.3.3.2	Einfluss der spezifischen Kupferoberfläche	100
5.3.4	Darstellung von 1,3-Propandiol	102
6	Zusammenfassung	105
7	Literaturverzeichnis	110
8	Anhang	114
8.1	Abkürzungsverzeichnis	114
8.2	Abbildungsverzeichnis	116
8.3	Tabellenverzeichnis	119
8.4	Experimentelles	122
8.4.1	Übersicht aller verwendeten Substanzen	122
8.4.2	Katalysatorenverzeichnis	124
8.4.3	Fließbild des Batch-Reaktors	126
8.4.4	Fließbild der Apparatur für die flüssige Phase	126
8.4.5	Fließbild der Gasphasenapparatur	127
8.4.6	Analytik des Reaktionsgemisches mittels HPLC-Chromatographie	127
8.4.6.1	Kalibrierung der Referenzsubstanzen für die Analytik mittels HPLC mit RI-Detektor	127
8.4.6.2	Kalibrierung der Referenzsubstanzen für die Analytik mittels HPLC mit UV-Detektor	134
8.4.7	Analytik des Reaktionsgemisches mittels GC	135
8.4.8	Analytik der Gasphase des Reaktionsgemisches mittels online-GC	137
8.4.9	Partikelgrößenverteilung der Rutheniumkatalysatoren	138
8.4.10	V Versuchsergebnisse	140
8.4.10.1	Diskontinuierliche Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase	140
8.4.10.2	Kontinuierliche Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase	179
8.4.10.3	Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase	187

1. Einleitung

Angesichts der zunehmend knapper werdenden Reserven an fossilen Rohstoffen müssen in Zukunft Wege gefunden werden, diese als Ausgangsstoff für die chemische Industrie durch Biomasse zu ersetzen. Ein wichtiger Ansatzpunkt ist hierbei in der Entwicklung einer biobasierten Wertschöpfungskette analog zu dem bereits etablierten Erdölstammbaum zu sehen. Als mögliche Plattformchemikalie eines solchen Stammbaums bietet sich hierbei Glycerol an, das als Koppelprodukt der Produktion von Biodiesel aus pflanzlichen Ölen anfällt. Zur Herstellung von Biodiesel werden pflanzliche Öle mit Methanol zu Methylestern umgesetzt, wobei Glycerol mit etwa 10 Ma.% anfällt (Abbildung 1).

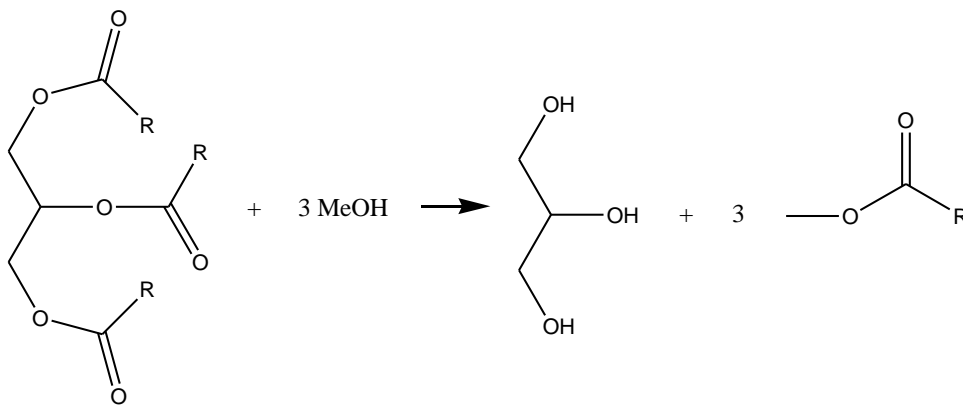


Abbildung 1. Darstellung von Biodiesel aus pflanzlichen Ölen.

Im Zuge der zunehmenden, von staatlicher Seite geförderten Produktion von Biodiesel kam es in den letzten Jahren zu einer Überproduktion von Glycerol. So fielen 2010 bei einer Biodieselproduktion von 9,6 Millionen Tonnen in der EU ca. 1 Million Tonnen Glycerol an [1]. Diese Mengen können durch die herkömmlichen Anwendungen von Glycerol in der Lebensmittel-, Kosmetik- und Kunststoffindustrie nicht mehr aufgefangen werden. Neben der steigenden Glycerolproduktion lässt vor allem seine hohe Funktionalität Glycerol als nahezu idealen, nachhaltigen Rohstoff zur Herstellung einer breiten Produktpalette erscheinen. Beispiele für die Umsetzung von Glycerol zu hochwertigen Produkten stellen unter anderem die hydrierende Spaltung (Hydrogenolyse) zu 1,2- und 1,3-Propandiol, die Oxidation zu Dihydroxyaceton, die Gewinnung von Wasserstoff [2] oder die Dehydratisierung zu Acrolein dar [3].

Eine Übersicht aus Glycerol zugänglicher Produkte ist in Abbildung 2 dargestellt.

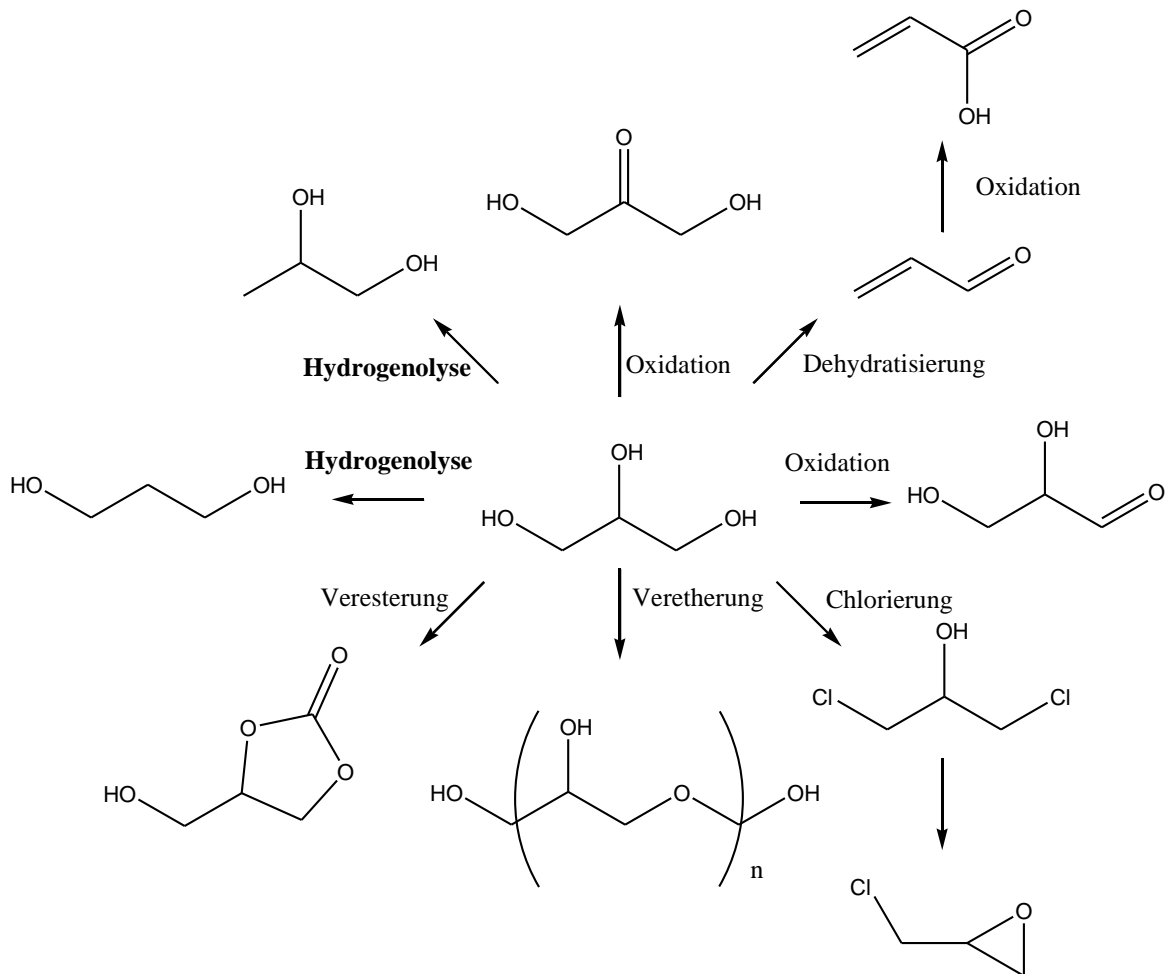


Abbildung 2. Glycerol als Plattformchemikalie [3].

2. Stand der Wissenschaft und Technik

Als Zielprodukte der Hydrogenolyse von Glycerol sind hauptsächlich 1,2- und 1,3-Propandiol anzusehen, auf deren herkömmliche Darstellung sowie Anwendungsgebiete nachfolgend näher eingegangen werden soll.

2.1 1,2-Propandiol

1,2-Propandiol wird seit den 1930er Jahren industriell aus Propylenoxid durch Hydrolyse mit Wasser bei einer Temperatur von 125 °C und unter einem Druck von 20 bar hergestellt,

welches wiederum aus Propen über den Chlorhydrinprozess gewonnen werden kann (Abbildung 3). Alternativ lässt sich Propylenoxid aus Propen durch das Halcon-Hydroperoxid-Verfahren oder das HPPO-Verfahren darstellen [4].

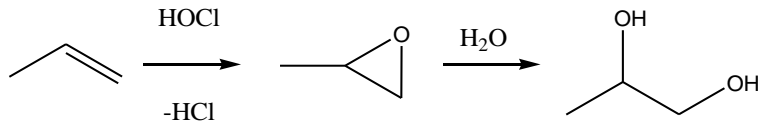


Abbildung 3. Darstellung von 1,2-Propandiol aus Propen nach dem Chlorhydrinprozess.

Mit einem Anteil von 45 % wird 1,2-Propandiol vorwiegend zur Polyesterherstellung genutzt. Als weitere Anwendungsgebiete sind die Verwendung als Konservierungs- und Feuchthaltemittel sowie als Enteisungsmittel bei Flug- und Kraftfahrzeugen zu nennen [4].

2.2 1,3-Propandiol

1,3-Propandiol wird im Vergleich zu 1,2-Propandiol in deutlich geringeren Mengen produziert. Der Grund hierfür ist in den hohen Herstellungskosten im Vergleich zu anderen Diolen zu suchen. Die Herstellung von 1,3-Propandiol läuft in zwei Stufen ab, wobei zunächst eine Acroleinlösung in schwach saurer, wässriger Lösung zu 3-Hydroxypropionaldehyd hydratisiert und dieser anschließend zum Zielprodukt hydriert wird (Abbildung 4) [4].

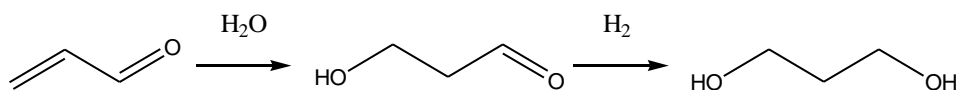


Abbildung 4. Darstellung von 1,3-Propandiol aus Acrolein.

Wie auch bei 1,2-Propandiol liegt das Hauptanwendungsgebiet von 1,3-Propandiol in dessen Verwendung als Monomer, wie z. B. bei der Herstellung von Polytrimethylenterephthalat (PTT), welches sich aufgrund seiner hervorragenden elastischen Eigenschaften und der Beständigkeit gegenüber Chemikalien ideal für den Einsatz im Teppichboden- und Textilbereich eignet [5].

2.3 Hydrogenolyse von Glycerol

In der Literatur finden sich Beispiele sowohl für die biokatalytische [5, 6] als auch für die heterogen katalysierte Hydrogenolyse von Glycerol. Darüber hinaus ist auch der an Metallkomplexen homogen katalysierte Weg bekannt [7, 8]. Im Folgenden soll mit Blick auf den Schwerpunkt dieser Arbeit hauptsächlich auf heterogene Katalysatoren eingegangen werden.

Neben den Unterschieden in der Katalysatorwahl sind auch verschiedene Zielprodukte wie Ethandiol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol im Fokus der Forschungsinteressen. Nachfolgend soll auf die Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,2-Propandiol auf der einen Seite und zu 1,3-Propandiol auf der anderen Seite näher eingegangen werden.

2.3.1 Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,2-Propandiol

Generell kann die Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,2-Propandiol sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase durchgeführt werden. Die hierbei verwendeten heterogenen Katalysatoren sowie die Reaktionsbedingungen und die zu erzielenden Ausbeuten an 1,2-Propandiol sollen im Einzelnen beleuchtet werden.

2.3.1.1 Reaktion in der flüssigen Phase

In der Literatur ist eine Vielzahl an unterschiedlichen heterogenen Katalysatoren mit den verschiedensten Aktivmetallen bekannt. Auf die am häufigsten verwendeten Metalle Ruthenium, Platin und Kupfer soll im Folgenden einzeln eingegangen werden.

Ruthenium

Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich mit dem Katalysator Ru/C, an dem sich aber auch bei moderaten Umsätzen nur geringe Selektivitäten zu 1,2-Propandiol erzielen lassen. So konnten Kusunoki et al. [9] ein Umsatz von lediglich 6 % erzielen, während die Selektivität zu 1,2-Propandiol einen Wert von 18 % annimmt. Zur Steigerung der Aktivität sowie der Selektivität können saure Ionentauscherharze des Typs Amberlyst dem Reaktionssystem zugesetzt werden [9 – 12]. Jedoch stellt die moderate Selektivität zu 1,2-Propandiol immer

noch einen limitierenden Faktor für dieses Katalysatorsystem dar. So werden als Nebenprodukte 1- und 2-Propanol, Ethandiol, Ethanol, Methanol und Methan erhalten [11]. Ein weiterer Nachteil dieser Katalysatorsysteme ist in der geringen Temperaturbeständigkeit der Ionentauscherharze anzusehen, die niedrige Reaktionstemperaturen von teilweise lediglich 140 °C [9] zur Folge hat, so dass lange Reaktionszeiten zum Erreichen eines moderaten Umsatzes notwendig sind.

Daher finden temperaturbeständigere acide Feststoffe wie Nb_2O_5 als Zusatz zu dem Katalysator Ru/C Anwendung [13]. Jedoch ist auch an diesem Katalysatorsystem die Ausbeute an 1,2-Propandiol auf ca. 27 % beschränkt. So führt sowohl eine Erhöhung der Katalysatormasse als auch eine Verlängerung der Reaktionszeit zu keiner Ausbeute-steigerung. Zwar hat eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 180 °C auf 210 °C eine Umsatzsteigerung von 45 % auf 60 % zur Folge, jedoch nimmt die Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol gleichzeitig von 60 % auf 40 % ab, so dass keine Steigerung der Ausbeute erzielt werden kann [13].

Neben dem Zusatz von festen Säuren zu Rutheniumkatalysatoren wurden Versuche unternommen, direkt saure Trägermaterialien wie $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ zur Präparation zu verwenden. Jedoch ist bei diesem Ansatz ein vergleichsweise hohes Verhältnis von Katalysatormasse zu Glycerol notwendig, um moderate Umsätze zu erhalten [14]. Eine systematische Variation des Trägermaterials verschiedener Rutheniumkatalysatoren haben Feng et al. durchgeführt. Hierbei erwies sich TiO_2 mit Blick auf die Aktivität verglichen mit Aktivkohle, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder SiO_2 als Träger der Wahl. Die Unterschiede in der Aktivität in Abhängigkeit des Trägermaterials führen die Autoren auf die unterschiedlichen Ruthenium-partikelgrößen zurück. So weist die mittels Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) bestimmte Rutheniumpartikelgröße im Fall des Katalysators Ru/ TiO_2 den niedrigsten Wert auf (5,3 nm). Jedoch kann auch an Ru/ TiO_2 selbst bei einer relativ niedrigen Reaktionstemperatur von 170 °C mit 48 % nur eine geringe Selektivität zu 1,2-Propandiol erzielt werden. Als Hauptnebenprodukt wird Ethandiol mit einer Selektivität von 26 % gebildet [15].

Die Variation des pH-Wertes der Reaktionslösung durch den Zusatz einer Base zu Beginn der Reaktion hat höhere Ausbeuten an 1,2-Propandiol an dem Katalysator Ru/C zur Folge. So ist durch den Zusatz von NaOH bzw. CaO zu dem Reaktionsgemisch eine Erhöhung des Umsatzes von 40 % auf 100 % bzw. 85 % unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen möglich [16]. Allerdings ist diese Umsatzsteigerung auch mit einer Verschiebung des Selektivitätsmusters verbunden. Während die Selektivität zu 1,2-Propandiol ohne Basenzusatz

32 % beträgt, wird dieser Wert durch den Zusatz von NaOH auf 14 % gesenkt. Gleichzeitig wird im Basischen mit einer Selektivität von 65 % vermehrt Milchsäure gebildet [16]. Wird an dem Katalysator Ru/TiO₂ hingegen Li₂CO₃ bzw. LiOH zur Erhöhung des pH-Wertes verwendet, so kann neben der Steigerung der Aktivität auch eine Zunahme der Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol gegenüber der basenfreien Versuchsdurchführung beobachtet werden [17].

Die Verwendung eines Zweitmetalls bei dem Katalysatorsystem Ru/C führt hingegen nicht zu einer merklichen Steigerung der Ausbeute an 1,2-Propandiol [18]. Während sowohl der Umsatz als auch die Selektivität zu 1,2-Propandiol unter Verwendung eines Pt-Ru/C-Katalysators gegenüber einem Ru/C-Katalysator nahezu identisch sind, wird an einem Au-Ru/C-Katalysator sogar eine Abnahme der Aktivität beobachtet [18].

Der Fokus der Untersuchungen der Gruppe um Ma lag mit Blick auf den Katalysator Ru/SiO₂ in dem Zusatz von Rhenium mit dem Ziel der Selektivitätserhöhung hinsichtlich 1,2-Propandiol. Sowohl durch die Zugabe von Re₂(CO)₁₀ zu dem Reaktionssystem [19] als auch durch das Verwenden eines Ru-Re/SiO₂-Katalysators [20], kann der Umsatz erheblich auf 37 % bzw. 52 % gegenüber einem Wert von 17 % für den Ru/SiO₂-Katalysator gesteigert werden. Als limitierender Faktor ist jedoch auch hier die niedrige Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol von 45 % zu nennen. Die Zunahme der Aktivität lässt sich durch eine Erhöhung der Dispersität des Aktivmetalls Ruthenium durch die Rheniumzugabe erklären. So konnte eine Verringerung der Rutheniumpartikelgröße von 15 nm im Fall des rheniumfreien Katalysators auf 6 nm für den Ru-Re-Katalysator mit Hilfe von TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden [20]. Temperaturprogrammierte Reduktionen (TPR) machen eine Änderung des Reduktionsverhaltens durch den Rheniumzusatz deutlich, so dass Ma et al. neben der Beeinflussung der Rutheniumpartikelgröße durch den Rheniumzusatz von einem „synergistischen“ Effekt zwischen Ruthenium und Rhenium ausgehen [21].

Um eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Katalysatoren zu gewährleisten, wurde eine Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) an 1,2-Propandiol wie folgt berechnet:

$$RZA = \frac{m_{1,2-PDO}}{m_{Ru} \cdot t} \quad (1)$$

$m_{1,2-PDO}$ Masse an gebildetem 1,2-Propandiol

m_{Ru} Masse des Aktivmetalls Ruthenium

t Reaktionszeit

Eine Übersicht über die so ermittelten Raum-Zeit-Ausbeuten an verschiedenen Rutheniumkatalysatoren sowie die Umsätze und die Selektivität zu 1,2-Propandiol ist in Tabelle 1 aufgelistet. Zusätzlich sind die jeweiligen Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur und anfängliche Glycerolkonzentration angegeben.

Tabelle 1. Literaturübersicht über Umsätze, Selektivitäten bezüglich 1,2-Propandiol sowie Raum-Zeit-Ausbeuten an verschiedenen Rutheniumkatalysatoren in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und anfänglicher Glycerolkonzentration.

Katalysator	Druck [bar]	T [°C]	$c_{0,Gly}$ [Ma. %]	Umsatz [%]	$S_{1,2-PDO}$ [%]	RZA [$\frac{g_{1,2-PDO}}{(g_{Ru} \cdot h)}$]
Ru/C+ Nb ₂ O ₅ [13]	60	180	20	48	61	20,0
Ru/C+Amberlyst [12]	80	120	20	21	77	7,2
Ru/CsP ^a [14]	5	150	20	31	88	2,3
Ru/TiO ₂ [15]	30	170	20	66	48	4,3
Ru/TiO ₂ +LiOH [17]	30	170	20	90	87	10,5
Ru-Re/SiO ₂ [21]	80	160	40	51	49	19,3

^a Ru/Cs_{2,5}H_{0,5}[PW₁₂O₄₀]

Platin

Während an Platinkatalysatoren verglichen mit Ruthenium als Aktivmetall niedrige Aktivitäten zu verzeichnen sind [9], zeichnen sich Platinkatalysatoren durch eine hohe Selektivität zu 1,2-Propandiol aus. So lässt sich an dem Katalysator Pt/C bei einem Umsatz von 13 % eine Selektivität zu 1,2-Propandiol von 79 % erzielen, wobei als Nebenprodukt Ethandiol mit einer Selektivität von 17 % gebildet wird [16]. Die niedrige Aktivität kann durch die Zugabe von NaOH oder CaO drastisch gesteigert werden. So kann durch den Zusatz von CaO vollständiger Umsatz erreicht werden, jedoch verschieben sich auch hier ähnlich wie bei Rutheniumkatalysatoren die Selektivitäten. Als Hauptprodukt wird Milchsäure mit einer Selektivität von 58 % erhalten, während 1,2-Propandiol lediglich noch mit einer Selektivität von 36 % nachgewiesen werden kann [16].

Aufgrund der starken Aktivitätssteigerung im Basischen wurden Platinkatalysatoren, deren Träger basische Eigenschaften aufweisen, in der Hydrogenolyse von Glycerol eingesetzt. Der mit 92 % höchste Umsatz an Glycerol kann hierbei an einem auf Hydrotalcit geträgerten

Platinkatalysator erzielt werden. Mit einer Selektivität von 93 % ergibt sich an diesem Katalysator eine Ausbeute an 1,2-Propandiol von 86 % [22].

Kupfer

Da die Dehydratisierung des Glycerols den Auftaktschritt des Mechanismus der Hydrogenolyse von Glycerol darstellt und diese durch die Verwendung von Trägermaterialien mit sauren Zentren katalysiert werden könnte, lassen sich in der Literatur Beispiele für Kupferkatalysatoren finden, bei deren Präparation saure Trägermaterialien zum Einsatz kommen. Durch die Verwendung von Zeolithen als Träger für Kupferkatalysatoren werden jedoch nur wenig aktive Katalysatoren erhalten, während sich an Cu/ γ -Al₂O₃ moderate Ausbeuten an 1,2-Propandiol von ca. 40 % realisieren lassen [23].

Neben sauren Trägern steht vor allem ZnO als Trägermaterial im Mittelpunkt vieler Untersuchungen. So wurden von Wang und Liu mittels Cofällung einer wässrigen Lösung der Metallnitrats präparierte Cu/ZnO-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol verwendet [24]. An einem zuvor reduzierten Katalysator lässt sich bei einer Temperatur von 200 °C und mit einer 20 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung als Edukt nach 12 h bei einem Umsatz von 23 % eine Selektivität zu 1,2-Propandiol von 84 % erzielen. Auch Balarajuh et al. [25] haben Cu/ZnO-Katalysatoren mittels Cofällung präpariert und diese im Hinblick auf ihre Zusammensetzung optimiert. Während diese keinen Einfluss auf die Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol ausübt, wird der höchste Umsatz bei einem äquimolaren Anteil von Kupfer und Zink im Katalysator erreicht. Auch der Einfluss der Glycerolkonzentration war Gegenstand der Untersuchungen von Balarajuh et al. Wird eine 10 Ma.%ige wässrige Glycerollösung verwendet, so lässt sich nach einer Reaktionszeit von 16 h ein Umsatz von 34 % erzielen, wobei durch Verwendung einer 20 Ma.%igen Glycerollösung der Umsatz auf 37 % leicht steigt, obwohl die Katalysatormasse in beiden Fällen identisch war [25].

Abgesehen von reinem ZnO sind eine Vielzahl weiterer Trägermaterialien für Kupferkatalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol eingesetzt worden. Auf der einen Seite lassen sich Beispiele für die Verwendung von CuO/ZnO-Al₂O₃-Katalysatoren finden [26]. Auf der anderen Seite weisen auch ZnO-freie Kupferkatalysatoren, wie z. B. Kupferchromitkatalysatoren [27, 28], eine hohe Aktivität in der Hydrogenolyse von Glycerol auf. Bei einer systematischen Variation der Katalysatorzusammensetzung unter Verwendung der Metalle Mg, Al, Zn, Ni, Co und Cu konnte jedoch der Katalysator mit der Zusammensetzung Cu/Zn/Al als der aktivste Katalysator identifiziert werden [29]. Zur Optimierung des

Umsatzes wurde eine Variation der Stoffmengenanteile der einzelnen Metalle durchgeführt, wobei sich der Katalysator mit einem Verhältnis von $\text{Cu/Zn/Al} = 1/1/4$ am aktivsten erwies. Diese Beobachtung korreliert mit der für diesen Katalysator höchsten BET-Oberfläche von $187 \text{ m}^2/\text{g}$ [29].

Der Einfluss der Präparationsmethode eines Cu/SiO_2 -Katalysators auf dessen Aktivität war Gegenstand der Arbeiten von Huang et al. [30]. Im Gegensatz zu einem Cu/SiO_2 -Katalysator, der mittels Imprägnierung präpariert wurde, konnte an einem Cu/SiO_2 -Katalysator, dessen entscheidenden Präparationsschritt die Zugabe von SiO_2 zu einem Cu(OH)_2 -Gel gefolgt von dem Kalzinieren des Rohkatalysators darstellt, eine hohe Ausbeute bezüglich 1,2-Propandiol von 70 % erreicht werden. Als Grund für die hohe Katalysatoraktivität führen die Autoren die hohe spezifische Kupferoberfläche des Katalysators an [30].

Wegen der auf der einen Seite hohen Aktivität von Rutheniumkatalysatoren, die einer vergleichsweise niedrigen Selektivität zu dem Zielprodukt 1,2-Propandiol gegenübersteht, und der auf der anderen Seite hohen Selektivität im Fall von Kupferkatalysatoren gibt es Bemühungen, bimetallische Cu-Ru-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol einzusetzen [31]. Zur Katalysatorpräparation wird zunächst Bentonit mit einer wässrigen Lösung der ionischen Flüssigkeit 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium versetzt. Die Beladung des Katalysators mit Ruthenium und Kupfer wird durch die nacheinander erfolgende Zugabe einer wässrigen Lösung von RuCl_3 bzw. $\text{Cu(NO}_3)_2$ und der sich jeweils anschließenden Reduktion mit NaBH_4 durchgeführt. Unter optimierten Reaktionsbedingungen konnte an dem so erhaltenen Katalysator eine Ausbeute an 1,2-Propandiol von 85 % erhalten werden. Durch röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) konnte eine Verschiebung der Bindungsenergie im $\text{Cu}2\text{p}3$ -Spektrum nachgewiesen werden, so dass von einer starken elektronischen Wechselwirkung zwischen Ruthenium und Kupfer ausgegangen wird [31].

Neben der diskontinuierlichen Betriebsweise lassen sich in der Literatur auch einige Beispiele für die kontinuierlich durchgeführte Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase finden. Ein Cu/C -Katalysator, der durch Imprägnierung von Aktivkohle mit einer wässrigen Kupfernitrat-Lösung gefolgt von der Reduktion bei 300°C unter einer Wasserstoffatmosphäre präpariert wurden, zeichnet sich dabei durch eine hohe Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol aus. Bei einer Temperatur von 220°C und unter einem Wasserstoffdruck von 40 bar wird mit einer Selektivität von 83 % 1,2-Propandiol gebildet, während die Selektivität zu Ethandiol 17 % beträgt [32]. Wird die Reaktion hingegen unter einem deutlich verringerten Druck durchgeführt, tritt vermehrt die Bildung von Nebenprodukten auf. So haben Chiu et al. [33] die Hydrogenolyse von reinem Glycerol an einem Kupfer-Chromit-Katalysator in einem

Rohrreaktor bei einer Temperatur von 230 °C und unter einem Druck von 0,1 bar untersucht. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird ein Umsatz an Glycerol von 20 % erreicht. Der Massenanteil an Hydroxyaceton im Reaktionsgemisch beträgt 6,1 %, während 1,2-Propandiol einen Massenanteil von 0,9 % und Wasser einen Anteil von 8,1 Ma.% aufweist. Der Massenanteil der nicht identifizierten Nebenprodukte beträgt 5,3 %. Der vergleichsweise hohe Anteil an Nebenprodukten ist nach Chiu auf die Polymerisation von Hydroxyaceton bei Temperaturen oberhalb 150 °C zurückzuführen [33].

Sowohl für die kontinuierliche als auch für die diskontinuierliche Betriebsweise lassen sich in der Literatur Beispiele für die Desaktivierung von Kupferkatalysatoren finden. So ist an dem Katalysator Cu/C bei der Durchführung der Hydrogenolyse von Glycerol in kontinuierlicher Betriebsweise eine deutliche Desaktivierung des Katalysators zu beobachten. Diese äußert sich in einer Abnahme des Umsatzes bei einer Temperatur von 260 °C und einem Wasserstoffdruck von 40 bar von anfänglich knapp 90 % auf 40 % nach 65 h. Die Desaktivierung des Katalysators wird hauptsächlich auf das Sintern der Kupferpartikel während der Reaktion zurückgeführt. So nimmt der mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmte mittlere Kupferkristallitdurchmesser von 7 nm vor der Reaktion auf 24 nm nach der Reaktion deutlich zu. Auch ein Aufheizen des Katalysators in reinem Wasser hat eine deutliche Zunahme der Kupferkristallitgröße von 7 nm auf 23 nm zur Folge, so dass die Zunahme des Kristallitdurchmessers während der Hydrogenolyse von Glycerol vor allem auf die Gegenwart von Wasser im Reaktionsgemisch zurückzuführen sein könnte. Als weitere Ursache für die Desaktivierung ist das Herauslösen des Aktivmetalls aus dem Katalysator zu nennen wie durch den Nachweis von Kupfer mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) in der Reaktionslösung deutlich wird [32].

Auch bei der Durchführung der Reaktion in diskontinuierlicher Betriebsweise ist die Desaktivierung von Kupferkatalysatoren in der Literatur bekannt. So lässt sich an einem CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysator bei der Hydrogenolyse einer 80 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung bei einer Temperatur von 200 °C eine Abnahme des Umsatzes von 48 % auf 26 % im Recyclingversuch beobachten. Auch das Kalzinieren des Ausbaukatalysators vor dem Recyclingversuch hat keinen Einfluss auf dessen Aktivität [29]. Während Meher et al. durch eine Bestimmung der Zusammensetzung des frischen und des verwendeten Katalysators per optischer Emmissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) einen Austrag an Aktivkomponenten ausschließen konnten, konnten sie eine deutliche Abnahme des Porendurchmessers beobachten, so dass nach Meher das Blockieren der Poren des Katalysators für dessen Desaktivierung verantwortlich ist [29].

Jüngste Arbeiten machen deutlich, dass die Desaktivierung der Kupferkatalysatoren besonders in der Gegenwart von Wasser ausgeprägt ist. Wird wasserfeies Glycerol an einem Kupferkatalysator umgesetzt, so nimmt der Umsatz von 64 % auf 48 % im Recyclingversuch ab. Wird hingegen das bei der Hydrogenolyse von Glycerol anfallende Wasser durch einen Wasserstoffstrom aus dem Reaktionsgemisch ausgetragen bis ein Wassergehalt von unter 1,5 % erreicht wird, so ist nicht nur im ersten Versuch ein höherer Umsatz von 82 % zu beobachten, sondern auch eine Desaktivierung des Katalysators ist nun nicht mehr zu verzeichnen [34].

Eine vergleichende Zusammenfassung der Umsätze und Selektivitäten bezüglich 1,2-Propandiol sowie der Raum-Zeit-Ausbeuten an verschiedenen Kupferkatalysatoren ist in Tabelle 2 vorgenommen.

Tabelle 2. Literaturübersicht über Umsätze, Selektivitäten bezüglich 1,2-Propandiol sowie Raum-Zeit-Ausbeuten an verschiedenen Kupferkatalysatoren in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und anfänglicher Glycerolkonzentration.

Katalysator	Druck [bar]	T [°C]	$c_{0,Gly}$ [Ma. %]	Umsatz [%]	$S_{1,2-PDO}$ [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
Cu/SiO ₂ [30]	90	200	80	73	94	3,2
Cu/ZnO [24]	42	240	20	56	58	0,7
CuCr ₂ O ₄ [28]	42	210	40	52	97	3,0
Cu/ZnO [25]	20	200	20	37	92	0,7
CuO/ZnO [35]	50	200	100	100	98	6,4

2.3.1.2 Reaktion in der Gasphase

In Bezug auf die Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase sind in der Literatur unterschiedliche Metall/Träger-Katalysatoren bekannt. Als Aktivmetalle kamen hierbei Palladium, Nickel und Kupfer zum Einsatz. Bei einer Temperatur von 250 °C und mit Stickstoff als Trägergas lässt sich an dem Katalysator Ni/Al₂O₃ ein Umsatz von lediglich 7 % erzielen, während über Pd/C vollständiger Umsatz erreicht werden kann, sich jedoch nur gasförmige Produkte wie Methan, Wasserstoff und CO₂ bilden [36]. Durch eine Verringerung der Katalysatorbelastung und unter Verwendung eines Wasserstoffstroms konnten Huang et al. an dem Katalysator Ni/Al₂O₃ vollständigen Umsatz erzielen, jedoch sind die hierbei erreichten Selektivitäten zu 1,2-Propandiol und Hydroxyaceton mit 34 % und 6 %

vergleichsweise gering [26]. Im Gegensatz hierzu lassen sich an kupferbasierten Katalysatoren hohe Selektivitäten zu 1,2-Propandiol und Hydroxyaceton mit hohen Umsätzen an Glycerol kombinieren [26, 33, 36 – 38], so dass unter optimierten Reaktionsbedingungen an dem Katalysator Cu/Al₂O₃ Ausbeuten an Hydroxyaceton von bis zu 90 % erhalten werden können [36]. Um Glycerol bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen in die Gasphase zu überführen werden entweder ein niedriger Reaktionsdruck [33] oder hohe Stoffmengenverhältnisse von Wasserstoff zu Glycerol [26] gewählt. In beiden Fällen werden jedoch große Mengen an Hydroxyaceton erhalten. Um eine höhere Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol zu erreichen, kann entweder die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit oder der Reaktionsdruck erhöht werden [26]. So lässt sich unter einem Druck von 6,4 bar an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃ eine Ausbeute an 1,2-Propandiol von 87 % erreichen [26]. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Selektivität zu 1,2-Propandiol stellt das Anlegen eines Temperaturgradienten über das Katalysatorbett dar, da die Hydrierung von Hydroxyaceton bei niedrigeren Reaktionstemperaturen thermodynamisch begünstigt wird [37, 38]. Somit kann die Dehydratisierung des Glycerols in den heißeren Bereichen des Katalysatorbetts und die Hydrierung der hierbei gebildeten Dehydratisierungsprodukte in den kälteren Bereichen des Katalysatorbetts katalysiert werden.

2.3.2 Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,3-Propandiol

Der Fokus der meisten Arbeiten in der Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,3-Propandiol richtet sich auf die biokatalytische Umsetzung des Glycerols. Jedoch wird 1,3-Propandiol hierbei nur in geringen Selektivitäten erhalten, da größere Mengen an Essigsäure und Ameisensäure gebildet werden, die wiederum die katalytische Umsetzung behindern [39].

Ein weiterer Nachteil der fermentativen Herstellung von 1,3-Propandiol aus Glycerol ist in den niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten zu sehen, die sich in der geringen Toleranz der Bakterienstämme gegenüber hohen Glycerolkonzentrationen begründen [40].

Mit Blick auf die heterogen katalysierte Umsetzung von Glycerol zu 1,3-Propandiol in der flüssigen Phase sind vor allem Rh/SiO₂-Katalysatoren zu nennen, obwohl an diesen lediglich eine Selektivität von 8 % erzielt werden kann [41]. Durch die Zugabe des sauren Ionenaustauscherharzes Amberlyst konnte dieser Wert zwar auf 10 % gesteigert werden. Jedoch wird 1-Propanol mit einer Selektivität von 42 % als Hauptprodukt erhalten und auch die Stoffmenge an gebildetem 1,2-Propandiol übersteigt die Menge an 1,3-Propandiol deutlich [41]. Die Selektivität hinsichtlich 1,3-Propandiol kann allerdings durch das zusätzliche

Beladen des Rh/SiO₂-Katalysators mit Rhenium auf 20 % erhöht werden. Da der Umsatz in diesem Fall jedoch lediglich 15 % beträgt, ist die Ausbeute an 1,3-Propandiol als sehr gering anzusehen. Wird der Umsatz durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 100 °C auf 180 °C auf bis zu 100 % gesteigert, so nimmt die Selektivität bezüglich 1,3-Propandiol auf 10 % ab [42]. Neben rhodiumbasierten Katalysatoren konnte auch an dem Katalysator Pt/WO₃-ZrO₂ unter optimierten Reaktionsbedingungen, zu denen auch die Verwendung von 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon als Lösungsmittel zählt, 1,3-Propandiol mit einer Ausbeute von bis zu 24 % aus Glycerol erhalten werden [43].

Alternativ zur Reaktion in der flüssigen Phase bietet sich die Umsetzung in der Gasphase an. So kann Glycerol bei einer Temperatur von 210 °C in einem Wasserstoffstrom verdampft werden und an einem Cu/H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂-Katalysator bei einem Druck von 5 bar mit einer Ausbeute von 27 % zu 1,3-Propandiol umgesetzt werden [44]. Hierbei stellt die Selektivität bezüglich 1,3-Propandiol mit einem Wert von nur 32 % den limitierenden Faktor hinsichtlich der Ausbeute dar. Als Nebenprodukte werden vor allem 1,2-Propandiol aber auch eine Vielzahl weiterer Produkte wie Allylalkohol, Acrolein und Hydroxyacetone erhalten. Wird der reine Träger als Katalysator verwendet, so ergibt sich die Summe der Selektivitäten zu Acrolein und Propionaldehyd zu 88 %. Hieraus wird deutlich, dass die Dehydratisierung des Glycerols am Träger und die weitere Hydrierung der Dehydratisierungsprodukte an dem Aktivmetall Kupfer stattfindet [44].

2.3.3 Der Mechanismus

Im Folgenden wird auf die in der Literatur diskutierten Mechanismen zur Bildung der Produkte der Hydrogenolyse von Glycerol im Einzelnen eingegangen.

1,2-Propandiol

In Hinblick auf die Bildung von 1,2-Propandiol werden in der Literatur verschiedene Mechanismen diskutiert, welche in den Abbildungen 5 – 8 dargestellt sind.

Maris und Davis haben einen Mechanismus vorgeschlagen, wonach Glycerol zunächst zu Glyceraldehyd dehydriert und dieser anschließend zu Pyruvaldehyd dehydratisiert wird. Schließlich erfolgt dessen Hydrierung am Metallzentrum des Kupferkatalysators zu 1,2-Propandiol [16].

Der entsprechende Mechanismus ist in Abbildung 5 dargestellt.

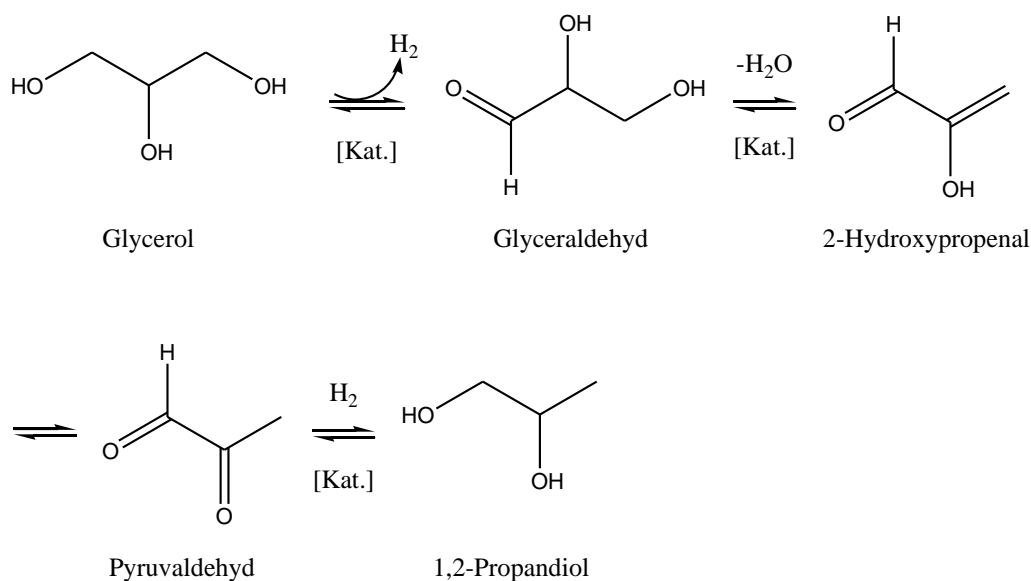


Abbildung 5. Bildung von 1,2-Propandiol aus Glycerol über Glyceraldehyd und Pyruvaldehyd nach Maris [16].

Dasari et al. [27] konnten als Zwischenprodukt Hydroxyaceton nachweisen, welches aus Glycerol in einem ersten Schritt durch Dehydratisierung gebildet wird. In einem zweiten Schritt wird Hydroxyaceton an Kupfer, der Metallkomponente der von Dasari verwendeten Katalysatoren, zu 1,2-Propandiol hydriert (Abbildung 6).

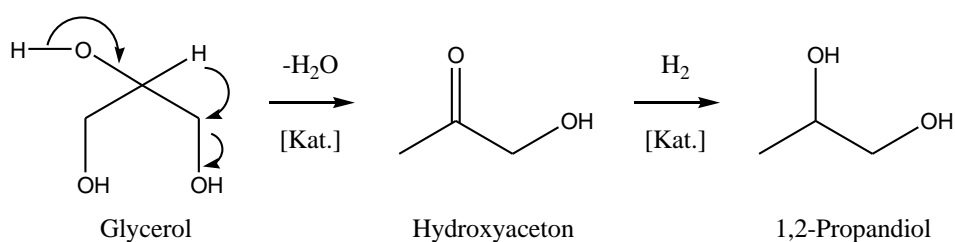


Abbildung 6. Bildung von 1,2-Propandiol aus Glycerol durch dessen Dehydratisierung zu Hydroxyaceton und anschließender Hydrierung nach Dasari [27].

Neben Hydroxyaceton konnten Wang und Liu als zweites Produkt der Dehydratisierung von Glycerol Glycidol nachweisen [24].

Somit ergibt sich der in Abbildung 7 dargestellte zusätzliche Reaktionspfad.

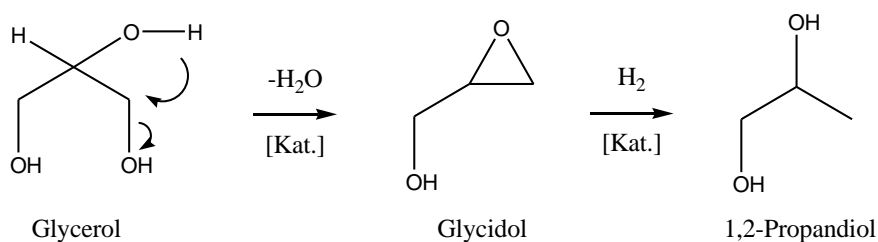


Abbildung 7. Bildung von 1,2-Propanediol aus Glycerol über Glycidol nach Wang [24].

Einen detaillierteren Mechanismus als die bisher beschriebenen schlagen Sato et al. [36] für die Dehydratisierung von Glycerol an Kupferoberflächen vor. Hierbei erfolgt im Auftaktschritt zunächst die Bildung einer Kupferalkoxid-Spezies, wobei die O-H-Bindung homolytisch gespalten wird. Hieraus resultieren das Alkoxid und ein Wasserstoffradikal, welches an der Kupferoberfläche chemisorbiert. Durch einen homolytischen Bindungsbruch der C-O-Bindung der primären Hydroxylgruppe erfolgt die Bildung eines OH-Radikals, welches mit dem chemisorbierten Wasserstoff zu Wasser umgesetzt wird. Das dabei entstehende freie Elektron am Alkoxid wird nach der homolytischen Spaltung der Kupfer-Sauerstoff-Bindung rekombiniert, wobei Hydroxyacetone gebildet wird (Abbildung 8).

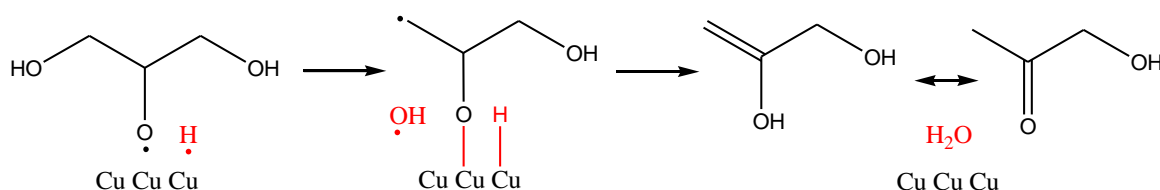


Abbildung 8. Bildung von Hydroxyacetone aus Glycerol nach Sato [36].

1,3-Propanediol

Nach Huang erfolgt die Bildung von 1,3-Propanediol aus Glycerol in einem ersten Schritt durch die Dehydratisierung des Glycerols zu 3-Hydroxypropionaldehyd, welcher wiederum entweder zu 1,3-Propanediol hydriert werden kann oder nochmals zu Acrolein dehydratisiert wird. Das so entstandene Acrolein wird entweder zu Allylalkohol oder zu Propionaldehyd hydriert, die wiederum in einer abschließenden Hydrierung unter entsprechenden Reaktionsbedingungen zum gesättigten 1-Propanol umgesetzt werden können [43].

Das Reaktionsnetzwerk der Bildung von 1,3-Propandiol aus Glycerol ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

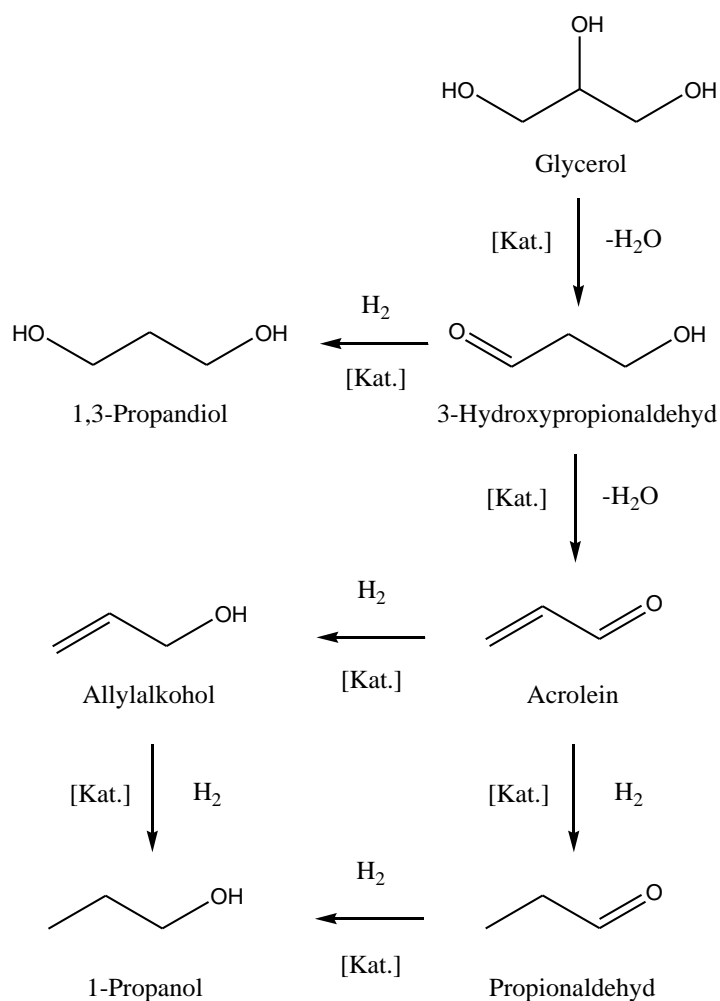


Abbildung 9. Bildung von 1,3-Propandiol aus Glycerol sowie mögliche Nebenreaktionen nach Huang [43].

Ethandiol

Analog zur Bildung von 1,2-Propandiol aus Glycerol gehen Maris und Davis [16] auch im Fall der Bildung von Ethandiol von der Dehydrierung des Glycerols zu Glyceraldehyd als Auftaktschritt aus. Anschließend erfolgt durch eine Retro-Adol-Reaktion die Bildung von Glycolaldehyd und Formaldehyd, welche wiederum zu Ethandiol und Methanol hydriert werden.

Die Bildung von Ethandiol aus Glycerol nach Maris ist in Abbildung 10 abgebildet.

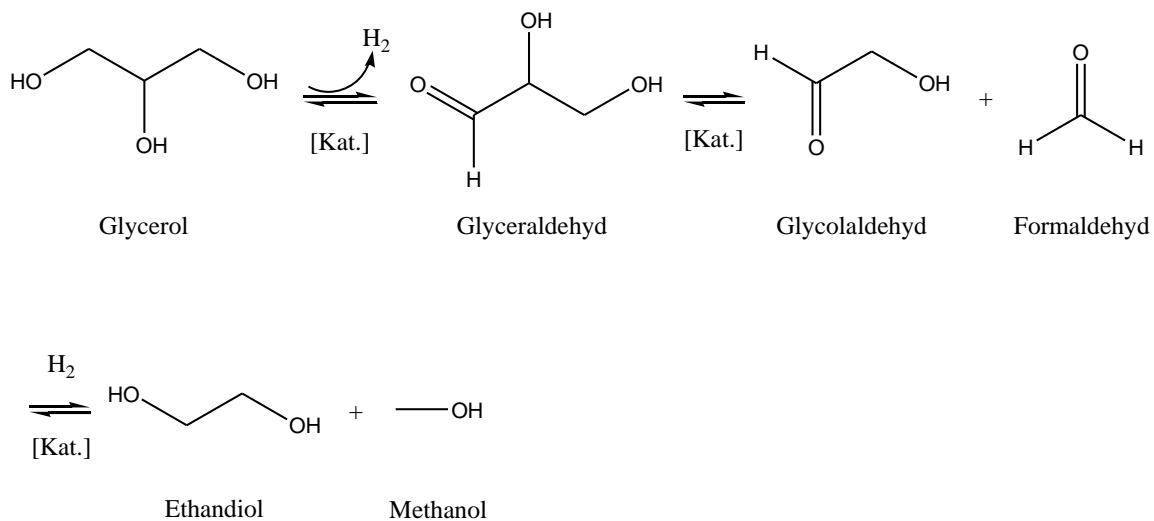
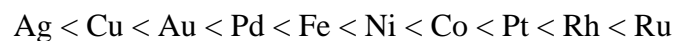


Abbildung 10. Bildung von Ethandiol aus Glycerol über Glyceraldehyd und Glycolaldehyd nach Maris [16].

2.4 Desaktivierung von Cu/ZnO-Katalysatoren

Aufgrund ihrer Verwendung in der Methanolsynthese aus Synthesegas und in der Wassergas-Shift-Reaktion sind Cu/ZnO-Katalysatoren und insbesondere deren Desaktivierung Gegenstand einer großen Anzahl an Veröffentlichungen. Neben der Vergiftung der Katalysatoren durch Verunreinigungen im Eduktstrom wie z. B. Schwefel stellt das Sintern der Kupferpartikel einen der wichtigsten Desaktivierungsmechanismen für Kupferkatalysatoren dar [45]. Der Grund hierfür ist in der niedrigen thermischen Stabilität von Kupfer zu suchen. So schlägt Hughes für die thermische Stabilität von Metallen folgende Abfolge vor [46]:



Ein weiterer Hinweis auf die niedrige thermische Stabilität von Kupferkatalysatoren ist in der vergleichsweise geringen Hüttigtemperatur, der Temperatur ab der die Diffusion der Metallatome auf der Trägeroberfläche einsetzt, von nur 450 K für Kupfer anzusehen [47]. So ist besonders bei Temperaturen oberhalb von ca. 200 °C eine starke Desaktivierung von Cu/ZnO-Katalysatoren zu verzeichnen [48].

Durch eine geeignete Wahl der Präparationsmethode sowie der Zusammensetzung des Katalysators kann jedoch die Stabilität der Kupferkatalysatoren erhöht werden. Besonders das Promotieren von Cu/ZnO-Katalysatoren mit Metalloxiden hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen. So ist an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃ gegenüber Cu/ZnO nicht nur eine höhere Aktivität, sondern auch eine langsamere Desaktivierung zu beobachten, die mit einer geringeren Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche korreliert [48]. Dennoch ist auch an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren ein Sintern der Kupferpartikel und daher eine Abnahme der Aktivität mit zunehmender Reaktionszeit zu verzeichnen [49]. Da die stabilisierende Wirkung von Al₂O₃ im Wesentlichen auf der Fähigkeit des Trägermaterials beruht, den Kontakt zwischen den Kupferpartikel zu minimieren [50, 51], lässt sich dieser Effekt auch mit anderen Metalloxiden erzielen, so dass neben Al₂O₃ auch ZrO₂ [52], Ga₂O₃ [53 – 55] oder Cr₂O₃ [56] einen promotierenden Effekt mit Blick auf die Stabilität von Cu/ZnO-Katalysatoren ausüben. Als besonders vorteilhaft hat sich hierbei auch eine Mischung aus verschiedenen Metalloxiden auf die Katalysatorstabilität ausgewirkt. So kann an einem Katalysator der Zusammensetzung Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃/Ga₂O₃ nach einer anfänglichen Desaktivierung ein Plateau bezüglich der Aktivität über mehrere Wochen in der Methanolsynthese erreicht werden [56].

Der Einfluss der Präparationsmethode auf die Stabilität von Kupferkatalysatoren wird am Beispiel der Arbeiten von Sloczynski zur Methanolsynthese an Cu/ZnO/ZrO₂-Katalysatoren deutlich. Erfolgt die Katalysatorpräparation durch das Fällern der entsprechenden Metallionen mit Zitronensäure, so kann während der Reduktion und auch der Reaktion eine Zunahme der Kristallitgröße beobachtet werden. Werden die Katalysatoren hingegen durch Cofällung mit Na₂CO₃ präpariert, ist dieses Wachstum deutlich geringer ausgeprägt [57]. Doch nicht nur das Fällungsmittel, auch die Bedingungen während der Präparation können sich auf das Desaktivierungsverhalten auswirken. Bei Cu/ZnO-Katalysatoren zur Wassergas-Shift-Reaktion, die durch Cofällung präpariert wurden, konnte durch die Variation des pH-Wertes während der Fällung nicht nur die Partikelgröße, sondern auch die Abfolge der Fällung von Zn²⁺ und Cu²⁺ beeinflusst werden, was sich wiederum im Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren niederschlägt [50].

3. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, Glycerol durch die heterogen katalysierte Umsetzung zu 1,2-Propandiol bzw. 1,3-Propandiol der Wertschöpfungskette zuzuführen. Hierbei sollte aus der Vielzahl der in der Literatur bekannten Aktivmetalle zunächst eine begrenzte Anzahl ausgewählt werden und nach einigen Vorversuchen schließlich ein geeignetes Metall zur weiteren Optimierung des Katalysators bestimmt werden.

Anschließend soll die Wahl eines geeigneten Trägers sowie einer geeigneten Präparationsmethode erfolgen. Im Vordergrund der Variation des Trägermaterials sollen dabei vor allem saure Träger stehen, um möglicherweise die Dehydratisierung von Glycerol im ersten Schritt des Mechanismus zu katalysieren. Der so erhaltene Katalysator soll mit industriellen Katalysatoren verglichen und mit Blick auf den Umsatz, die Selektivität sowie die Stabilität des Katalysators weiter optimiert werden.

Zum Vergleich der Katalysatoreigenschaften sollen diese mittels unterschiedlicher physikalisch-chemischer Methoden charakterisiert werden. Hierzu werden Chemisorption (spezifische Oberfläche des Aktivmetalls), temperaturprogrammierte Reduktion (Reduktionsverhalten), Röntgendiffraktometrie (Kristallphasen und Kristallitdurchmesser), Transmissions-Elektronenmikroskopie (Partikelgröße- und morphologie), optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Katalysatorzusammensetzung), energiedispersive Röntgenspektroskopie gekoppelt mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Katalysatoren (Oberflächenzusammensetzung) sowie Photoelektronenspektroskopie (Oxidationszustand und Oberflächenzusammensetzung) herangezogen.

Ein weiterer Fokus soll auf die Wahl der optimalen Betriebsweise gelegt werden. So ist in der Literatur sowohl der Satzbetrieb als auch die kontinuierliche Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase und in der Gasphase bekannt. Zur Beurteilung der Selektivitäten und des Umsatzes in Abhängigkeit von der Betriebsweise werden daher neben Versuchen im Autoklaven auch Experimente in einer kontinuierlichen Betriebsweise in der flüssigen und in der Gasphase durchgeführt werden.

Neben der Optimierung der Betriebsweise soll die Wahl der geeigneten Reaktionsbedingungen im Mittelpunkt der Arbeiten stehen. So werden in Hinsicht auf eine maximale Ausbeute sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase verschiedene Reaktionsparameter wie der Wasserstoffdruck, die Reaktionstemperatur, das Verhältnis von Glycerol zu Katalysatormasse und die anfängliche Glycerolkonzentration variiert werden.

4. Experimentelles

Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien zur Katalysatorpräparation und zur Versuchsdurchführung sowie zur Analyse der Reaktionsmischung ist im Anhang (Kapitel 8.4.1) zu finden.

4.1 Katalysatorpräparation

Nachfolgend ist die Präparationsvorschrift aller präparierten Katalysatoren exemplarisch an einem Beispiel dargestellt. Bei Bedarf wurde jeweils auf eine größere oder kleinere Katalysatormenge umgerechnet.

4.1.1 Rutheniumkatalysatoren

Zur Präparation der Rutheniumkatalysatoren wurden mit TiO_2 und Aktivkohle zwei unterschiedliche Träger ausgewählt. Darüber hinaus wurden zwei verschiedene Rutheniumvorläuferverbindungen verwendet.

Präparation der Katalysatoren über Rutheniumacetylacetonat

In Anlehnung an die Literaturvorschrift [58] wurde der Träger (4,95 g) zunächst in 9 mL wasserfreiem Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension wurde unter Rühren eine Lösung von Rutheniumacetylacetonat (0,20 g, 0,5 mmol) in 12,5 mL wasserfreiem Toluol gegeben. Zum Eindampfen des Toluols wurde der Ansatz bei RT über mehrere Tage stehen gelassen und zur Erlangung einer homogenen Verteilung des Rutheniumacetylacetonats über diesen Zeitraum von Zeit zu Zeit umgerührt. War das Toluol vollständig eingedampft, wurde der Katalysator in einem Stickstoffstrom (100 mL/min) mit einer Aufheizrate von 1 °C/min auf 250 °C aufgeheizt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wurde auf RT abgekühlt und der Katalysator schließlich in einem Wasserstoffstrom von 200 mL/min (Aufheizrate = 5 °C/min) für 3 h auf 350 °C aufgeheizt.

Präparation der Katalysatoren über Rutheniumchlorid

Für die Präparation der Katalysatoren über Rutheniumchlorid fand die incipient wetness-Methode Anwendung. Hierfür wurde zunächst das Porenvolumen der beiden Träger durch die schrittweise Zugabe von Wasser zu 2,1 mL/g im Fall der Aktivkohle und zu 0,9 mL/g im Fall des Titanoxids bestimmt. Anschließend wurde RuCl_3 (0,103 g, 0,5 mmol) in gerade soviel dest. Wasser gelöst wie 4,95 g des Trägers vollständig aufnehmen können. Schließlich tropft man die wässrige RuCl_3 -Lösung zu dem Träger und vermennt beides miteinander. Nach dem Trocknen über Nacht bei RT wurde der Katalysator zur Reduktion in einem Wasserstoffstrom (200 mL/min) mit einer Aufheizrate von 5 °C/min auf 350 °C aufgeheizt. Nach 3 h bei dieser Temperatur wurde auf RT abgekühlt.

4.1.2 Platinkatalysatoren

Präparation des Katalysators $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ durch Imprägnieren von ZrO_2

Nach Literaturvorschrift [43] wurde $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (0,86 g, 0,29 mmol) in 100 mL dest. Wasser bei 80 °C gelöst. Schließlich erfolgte die Zugabe von 2,45 g Zirkoniumoxid. Die Suspension wurde für 3 h bei 80 °C gerührt. Zum Eindampfen wurde der Ansatz bei RT über mehrere Tage stehen gelassen und zur Erlangung einer homogenen Verteilung über diesen Zeitraum von Zeit zu Zeit umgerührt. War das Wasser vollständig eingedampft, wurde der Katalysator für 6 h bei 600 °C in einem Luftstrom von 100 mL/min kalziniert (Aufheizrate = 5 °C/min). Zur Beladung des so erhaltenen Trägers mittels incipient wetness mit Platin wurde zunächst dessen Porenvolumen durch die schrittweise Zugabe von dest. Wasser zu 0,34 mL/g bestimmt. Schließlich wurde der Träger tropfenweise mit einer Lösung von Na_2PtCl_4 (0,052 g, 0,13 mmol) in der erforderlichen Menge dest. Wasser versetzt. Nach dem Trocknen bei 50 °C über Nacht wurde der Rohkatalysator bei 500 °C für 3 h in einem Luftstrom von 100 mL/min kalziniert (Aufheizrate = 5 °C/min). Abschließend erfolgte die Reduktion bei 350 °C im Wasserstoffstrom (100 mL/min) für 2 h.

Präparation des Katalysators $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ durch Imprägnieren von $\text{Zr}(\text{OH})_4$

Zur Präparation des Katalysators $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ wurde zunächst Zirkonylchlorid (7,5 g, 42,1 mmol) in 60 mL dest. Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 5 M Ammoniaklösung

versetzt bis sich ein pH-Wert von 9 einstellte. Das dabei ausgefallene Zirkoniumhydroxid wurde abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 85 °C über Nacht getrocknet. Zur Imprägnierung des Zirkoniumhydroxids mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mittels incipient wetness wurde zunächst das Porenvolumen des Zirkoniumhydroxids zu 2 g/mL bestimmt. Anschließend wurde $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (0,86 g, 0,29 mmol) in der erforderlichen Menge an Wasser gelöst und tropfenweise zu dem gefällten Zirkoniumhydroxid (3,25 g, 20,4 mmol) gegeben. Nachdem über Nacht bei RT getrocknet wurde, erfolgte die Beladung des so erhaltenen Trägermaterials mit Platin per incipient wetness. Hierzu wurde das Trägermaterial (1,25 g) mit einer Lösung von Na_2PtCl_4 (0,052 g, 0,13 mmol) in dest. Wasser versetzt. Nach dem Trocknen über Nacht bei RT wurde der Rohkatalysator in einem Luftstrom (100 mL/min) für 1 h bei 500 °C kalziniert (Aufheizrate = 3 °C/min). Abschließend erfolgte die Reduktion in einem Wasserstoffstrom von 100 mL/min bei 400 °C für 2 h (Aufheizrate = 5 °C/min) [43].

4.1.3 Kupferkatalysatoren

Präparation der Katalysatoren Cu/ZnO bzw. Cu/ZnO/Ga₂O₃ durch Cofällung

Zunächst wurden $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (4,87 g, 20,9 mmol) und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (12,2 g, 41 mmol) in 300 mL dest. Wasser gelöst. Diese Lösung wurde zu 300 mL dest. Wasser bei 70 °C zugetropft. Der pH-Wert wurde dabei durch gleichzeitiges Zutropfen von ca. 200 mL einer 0,38 M Na_2CO_3 -Lösung konstant auf 7 gehalten. Der hellblaue Niederschlag wurde abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und über Nacht bei RT getrocknet. Das trockene Rohprodukt wurde für 3 h bei 400 °C in einem Luftstrom von 100 mL/min kalziniert (Aufheizrate = 2 °C/min).

Wurde der Katalysator vor der Reaktion reduziert, so erfolgte dies in einem Wasserstoffstrom von 100 mL/min bei 260 °C für 2 h (Aufheizrate = 2 °C/min).

Falls der Katalysator Gallium als weiteres Metall enthalten sollte, wurde der Lösung aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zusätzlich $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (2,68 g, 10,5 mmol) zugesetzt.

Präparation des Katalysators CuO/ZnO durch die Oxalat-Gel-Methode

In Anlehnung an die Methode von Sun et al. [59] wurden zunächst $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (4,87 g, 20,9 mmol) und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (12,2 g, 41 mmol) in 65 mL Ethanol gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von Oxalsäure (6,68 g, 74,3 mmol) in 40 mL Ethanol angesetzt und schließlich beide Lösungen vereinigt, wobei ein hellblauer Niederschlag ausfällt. Man lässt das Ethanol verdampfen und trocknet bei 70 °C über Nacht. Das hellblaue Rohprodukt wurde bei 150 °C, 200 °C und 300 °C für jeweils eine Stunde und schließlich für 4 h bei 360 °C in einem Luftstrom von 44 mL/min kalziniert. Die Aufheizrate betrug für jeden einzelnen Schritt 2 °C/min. Zur Variation der Katalysatorzusammensetzung wurde die Masse an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ entsprechend variiert.

Präparation des Katalysators Cu/SiO₂ durch die Ionenaustausch-Technik

Nach der Methode von Vannice et al. [60] wurde eine Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (0,81 g, 3,5 mmol) in 70 mL dest. Wasser ($c_{\text{Cu}} = 0,05 \text{ mol/L}$) durch die Zugabe einer Ammoniaklösung ($c = 5 \text{ mol/L}$) auf einen pH-Wert von 11 eingestellt. Schließlich wurden 2 g SiO₂ in der Lösung suspendiert. Nach 30 min wurde der Rohkatalysator abfiltriert und mit dest. Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser einen pH-Wert von 7 aufwies. Nach dem Trocknen bei 60 °C über Nacht wurde der Katalysator bei 500 °C für 2 h in einem Sauerstoffstrom von 50 mL/min kalziniert (Aufheizrate = 5 °C/min) und schließlich bei 600 °C für 2 h in einem Wasserstoffstrom (100 mL/min) reduziert (Aufheizrate = 5 °C/min). Durch die Variation der Kupferkonzentration in der Ausgangslösung wurde die Beladung der Katalysatoren variiert.

Präparation des Katalysators Cu/SiO₂ durch die incipient wetness-Methode

Für die Präparation der Cu/SiO₂-Katalysatoren mittels incipient wetness wurde zunächst das Porenvolumen des verwendeten SiO₂ durch die schrittweise Zugabe von Wasser zu 0,9 mL/g bestimmt. Schließlich wurden 2 g SiO₂ tropfenweise mit einer Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (0,39 g, 1,67 mmol) in 1,8 mL dest. Wasser versetzt. Nach dem Trocknen bei 60 °C über Nacht erfolgte ein Kalzinierungsschritt bei 500 °C für 2 h in reinem Sauerstoff (50 mL/min) bei einer Aufheizrate von 5 °C/min. Abschließend wurde der Katalysator bei

400 °C bzw. 600 °C für 2 h in einem Wasserstoffstrom von 100 mL/min reduziert (Aufheizrate = 5 °C/min).

Präparation des Katalysators Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃ durch Fällung auf γ-Al₂O₃

Nach Literaturvorschrift [61] wurden zur Katalysatorpräparation zunächst 4 g γ-Al₂O₃ in 200 mL Wasser suspendiert. Unter Rühren bei einer Temperatur von 70 °C wurde eine Lösung von Cu(ac)₂ (4,57 g, 25,2 mmol), Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O (5,82 g, 19,6 mmol) und Al(NO₃)₃ · 9 H₂O (2,97 g, 7,9 mmol) in 600 mL Wasser sowie eine 0,13 M Na₂CO₃-Lösung bei einem pH-Wert von 7 gleichzeitig zugetropft. Nach 2 h bei 70 °C wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei RT über Nacht getrocknet. Der Rohkatalysator wurde anschließend bei einer Temperatur von 300 °C in einem Wasserstoffstrom (100 mL/min) für 2 h reduziert (Aufheizrate = 5 °C/min).

Präparation der Katalysatoren Cu/ZnO bzw. Cu/Tonerde durch Fällung auf einen Träger

Zu einer Suspension von 3,3 g Träger in 150 mL dest. Wasser wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift [61] bei 80 °C eine Lösung von Cu(ac)₂ (3,79 g, 20,9 mmol) in 300 mL dest. Wasser zugetropft. Währenddessen wurde durch die Zugabe einer NaOH-Lösung (c = 1 mol/L) ein konstanter pH-Wert von 9 eingestellt. Nachdem bei gleicher Temperatur für 2 h gealtert wurde, wurde der Rohkatalysator durch Filtration abgetrennt, mit 1 L dest. Wasser gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Schließlich erfolgte die Reduktion des Rohkatalysators in einem Wasserstoffstrom von 200 mL/min für 2 h bei 300 °C (Aufheizrate = 10 °C/min).

4.1.4 Formierung der Katalysatoren

Die Formierung der präparierten Katalysatoren erfolgte in Röhrenöfen der Firma Horst. Der Katalysator wurde in einem Formierrohr aus Quarzglas auf einer mit Glaswolle bedeckten Fritte platziert. Während der Formierung wurde das Formierrohr kontinuierlich mit dem entsprechenden Formiergas (Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Luft) durchströmt, wobei der Volumenstrom der Gase durch ein Rotameter auf den gewünschten Wert eingestellt werden konnte. Die Temperatur im Inneren der Katalysatorschüttung wurde mit einem Thermoelement überwacht. Die hierbei ermittelte Temperatur wich im Bereich von unter 10 °C von der Soll-Temperatur ab.

4.2 Versuchsdurchführung

Ein Fließbild des zur Versuchsdurchführung verwendeten Batch-Reaktors sowie der Apparaturen für die kontinuierlichen Versuche in der Gasphase und in der flüssigen Phase ist im Anhang (Kapitel 8.4.3 – 8.4.5) dargestellt.

4.2.1 Versuche im Satzbetrieb

Versuchsaufbau

Zur Versuchsdurchführung kam ein Edelstahlreaktor der Firma Parr Instruments mit einem Reaktionsvolumen von bis zu 300 mL zur Anwendung, der bis zu einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 350 °C betrieben werden kann. Zur Durchmischung des Reaktionsgemisches wurde ein Schaufelrührer verwendet. Durch ein an den Reaktor angeschlossenes Gasversorgungssystem konnte dieser über ein Tauchrohr entweder mit Argon oder mit Wasserstoff beaufschlagt werden. Mit Hilfe eines Heizpilzes ließ sich der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufheizen. Während eines Versuchs wurde die Temperatur im Inneren des Reaktors über ein Thermoelement überwacht sowie der Druck zeitlich verfolgt. Die Probenentnahme erfolgte über das zur Einleitung der Gase in den Reaktor verwendete Tauchrohr. Nach der Probenentnahme wurde der Reaktor wieder bis zum gewünschten Druck mit Wasserstoff beaufschlagt, so dass das im Tauchrohr verbliebene Reaktionsgemisch in den Reaktor zurück gespült wurde. Nach Beendigung der Reaktion ließ sich der Reaktor durch eine Kühlschleife, welche mit Wasser durchströmt werden konnte, abkühlen.

Versuchsdurchführung

Zur Versuchsdurchführung wurden in einem Autoklaven eine wässrige Glycerollösung bzw. reines Glycerol und die gewünschte Menge an Katalysator vorgelegt. Es wurde eine Rührergeschwindigkeit von 1000 Umdrehungen/min eingestellt, ein Wasserstoffdruck von 30 bar beaufschlagt und schließlich auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt, wobei das Erreichen der gewünschten Temperatur als Zeitpunkt des Versuchsstarts definiert wurde. War der gewünschte Wasserstoffdruck eingestellt, wurde dieser über die gesamte Reaktionsdauer durch die Zugabe von frischem Wasserstoff gehalten. Im Verlauf der Reaktion wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen.

4.2.2 Kontinuierliche Versuche

4.2.2.1 Kontinuierliche Versuche in der flüssigen Phase

Versuchsaufbau

Als Reaktor kamt ein Rohr aus rostfreiem Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Länge von 15 cm zum Einsatz. Dieser konnte auf eine Temperatur von bis zu 400 °C aufgeheizt werden, wobei die Temperatur im Inneren des Reaktors durch ein Thermoelement überwacht wurde. Durch ein Druckregelventil konnte im Reaktor ein Druck von maximal 50 bar eingestellt werden. Die Versorgung im kontinuierlichen Betrieb mit Wasserstoff und Glycerol- oder Hydroxyacetonlösung erfolgte über einen Massendurchflussregler (MFC) bzw. eine HPLC-Pumpe, wobei die Eduktlösung durch den Reaktor und somit durch das Katalysatorbett geleitet wurde. Der Wasserstoff wurde erst nach dem Reaktor der Anlage zugeführt, um den Druck in der Anlage einzustellen gegen den die HPLC-Pumpe arbeitete. Nach Verlassen des Reaktors wurde der Flüssigkeitsstrom durch einen Wärmetauscher gekühlt und in einem Gas-Flüssig-Abscheider von gasförmigen Produkten getrennt, bevor er einem Vorratsbehälter zugeführt wurde, dem in regelmäßigen Abständen Proben entnommen wurden. Die Analyse der gasförmigen Phase erfolgte über einen online-Gaschromatographen.

Versuchsdurchführung

In die Mitte eines Rohrreaktors wurde die gewünschte Menge an Katalysator platziert und mit Hilfe einer Schicht Glaswolle vor und nach der Katalysatorschüttung fixiert. Das restliche Volumen des Reaktors wurde durch Glaskugeln aufgefüllt. Schließlich wurde der Reaktor mit Eduktlösung gespült, bis dem Produkttank Flüssigkeit entnommen werden konnte. Anschließend wurde der gewünschte Wasserstoffdruck im Teil der Anlage nach dem Reaktor eingestellt und somit der Gegendruck für die HPLC-Pumpe erhöht, so dass sichergestellt werden konnte, dass alle Reaktanden flüssig das Katalysatorbett durchströmen. Schließlich wurde auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt, wobei das Erreichen der gewünschten Temperatur als Zeitpunkt des Versuchstarts definiert wurde.

4.2.2.2 Kontinuierliche Versuche in der Gasphase

Versuchsaufbau

Zur Durchführung der kontinuierlichen Experimente in der Gasphase wurde die Apparatur für die kontinuierlichen Versuche in der flüssigen Phase dahingehend modifiziert, dass vor dem Reaktor ein Verdampfer zur Verwendung kam, der sich auf Reaktionstemperatur aufheizen ließ, wobei die Temperatur im Verdampfer durch ein Thermoelement kontrolliert werden konnte. Die über die HPLC-Pumpe dem Verdampfer zugeführte wässrige Reaktionslösung wurde in diesem bei der Reaktionstemperatur verdampft und mit dem per MFC zudosierten Wasserstoffstrom gemischt, so dass ein gasförmiges Eduktgemisch über das Katalysatorbett geleitet werden konnte.

Versuchsdurchführung

Nachdem der Katalysator im Rohrreaktor mit Hilfe von Glaswolle und einer Metallsinterfritte fixiert wurde, wurde der gewünschte Volumenstrom an Wasserstoff eingestellt und der Verdampfer sowie der Reaktor auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. War diese erreicht, wurde der Verdampfer mit Eduktlösung beschickt. Der Zeitpunkt, zu dem dem Produkttank Flüssigkeit entnommen werden konnte, galt als Startpunkt der Reaktion.

4.3 Analytik

Die Analytik der Proben erfolgte mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC) sowie Gaschromatographie (GC). Für die Analytik über HPLC wurde eine HP Chemstation 1100 Series-Anlage der Firma Hewlett-Packard mit einem UV- und einem Brechungsindexdetektor (RI-Detektor) verwendet. Je 10 μL einer Probe bestehend aus 100 μL Reaktionslösung und 1 mL Laufmittel (0,01 M Schwefelsäure) wurden in die HPLC eingespritzt und mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,5 mL/min über eine Aminex HP X 87-Säule bei 60 °C in die Einzelsubstanzen getrennt. Die erhaltenen Chromatogramme wurden mit dem Programm *ChemStation* ausgewertet. Zur Umrechnung der Peakflächen in die Konzentration des jeweiligen Stoffes wurde für jede Substanz eine Kalibriergerade erstellt, die zusammen mit den Retentionszeiten im Anhang (Kapitel 8.4.6) aufgeführt sind.

In Abbildung 11 ist beispielhaft ein Chromatogramm dargestellt.

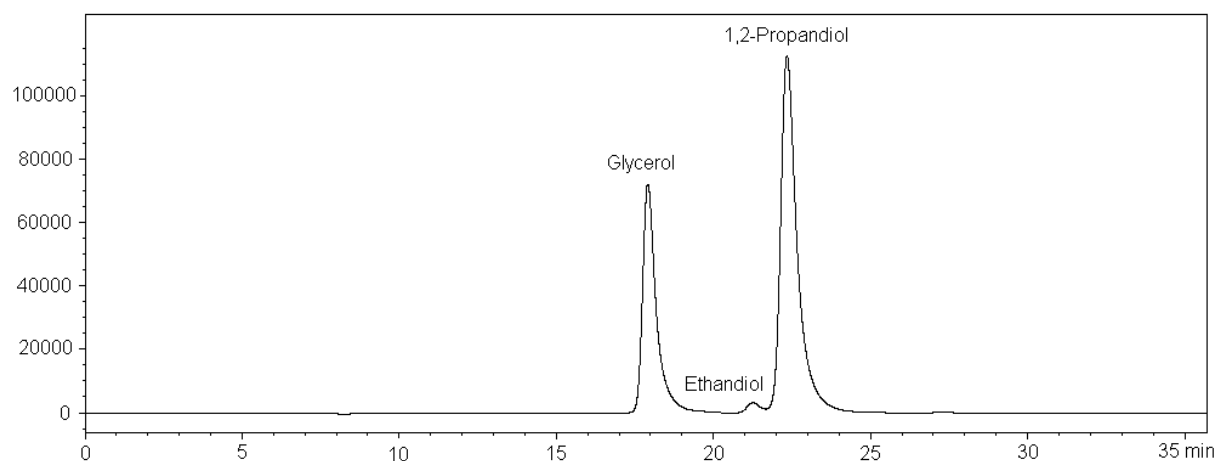


Abbildung 11. HPLC-Chromatogramm einer Reaktionslösung nach der Hydrogenolyse von Glycerol. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol, 7 g CuO/ZnO, 220 °C, 2 h, 50 bar H₂.

Die gaschromatographische Trennung und Detektion mittels Flammenionisationsdetektor (FID) wurde als ergänzende analytische Methode zur HPLC eingesetzt, da eine ausreichende Trennung von 1,2-Propandiol und 1,3-Propandiol mittels HPLC nicht möglich war. In Abbildung 12 ist beispielhaft ein Gaschromatogramm eines Testgemisches zu sehen.

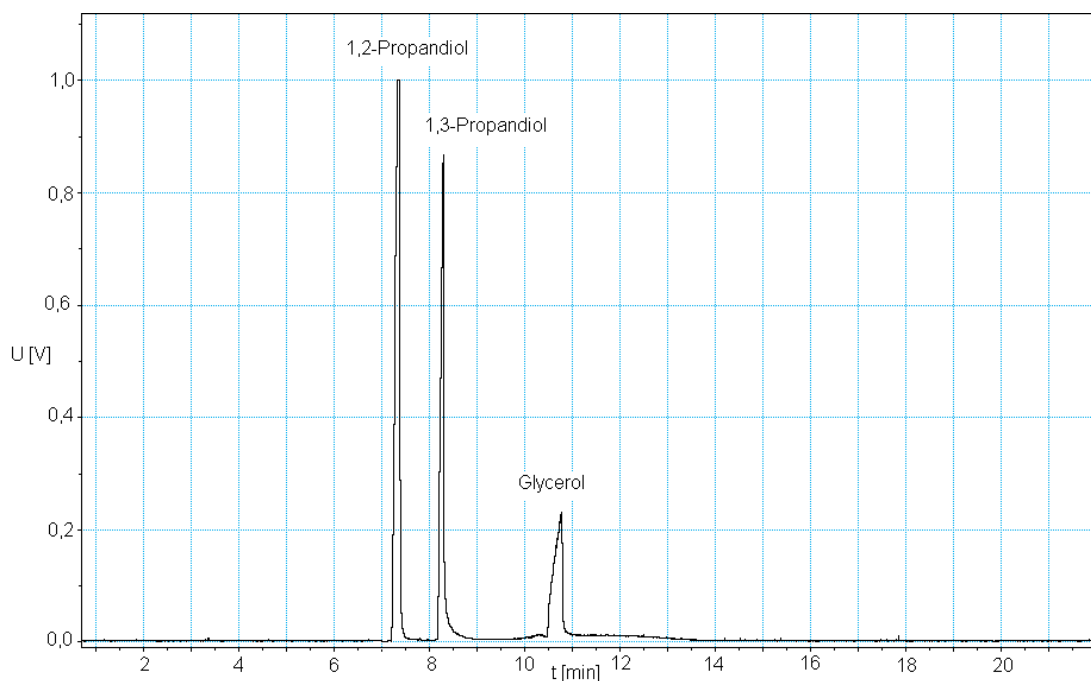


Abbildung 12. Gaschromatogramm eines Testgemisches aus 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol und Glycerol.

Die Analyse des Reaktionsgemischs erfolgte mit Hilfe einer HRGC Mega 2 Series-Anlage der Firma Fisons Instruments. Eine DB WAX von J&W Scientific (30 m x 0,25 mm) kam hierbei als Säule zum Einsatz. Als Trägergas diente Helium, welches mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3,2 mL/min über die Säule geleitet wurde. Der Verdampfer wurde auf eine Temperatur von 220 °C aufgeheizt, während die Temperatur der Säule zunächst für 5 min konstant bei 45 °C gehalten wurde, ehe mit einer Aufheizrate von 30 °C/min auf 220 °C aufgeheizt wurde. Diese Temperatur wurde für 5 min gehalten. Die Retentionszeiten sowie die Kalibriergeraden sind in Kapitel 8.4.7 des Anhangs aufgeführt.

Im Fall der kontinuierlich betriebenen Hydrogenolyse von Glycerol wurde neben der flüssigen Phase auch die Gasphase mittels eines Online-Gaschromatographen auf mögliche Produkte hin untersucht. Hierbei kam der QUADH Micro Gas Chromatograph der Firma Agilent in Verbindung mit dem Programm *Cerity QA-AC* zur Anwendung. Das zu analysierende Gas wurde auf zwei Säulen aufgeteilt, dort bei einer Säulentemperatur von 80 °C in die einzelnen Substanzen getrennt und diese mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Als Trägergas diente hierbei in beiden Fällen Helium. Zur Trennung von CO₂, Ethan und Propan wurde die Säule 1, OV-1 (25 m x 0,25 mm), mit einer Körnung von 1,3 µm und für die Detektion von Wasserstoff, Methan und CO die Säule 2, Molsieb 5A Plot (4 m x 0,32 mm), mit einer Körnung von 30 µm verwendet. Mit Hilfe eines Prüfgasgemisches aus CO₂, CO, Ethan, Propan, Methan und Argon konnten die entsprechenden Kalibrierungsfaktoren ermittelt werden. Die erhaltenen Werte sowie die Retentionszeiten der einzelnen Substanzen sind in Kapitel 8.4.8 des Anhangs aufgelistet.

4.4 Berechnung des Umsatzes und der Selektivitäten anhand der HPLC- bzw. GC-Chromatogramme

Die Berechnung des Umsatzes X erfolgte gemäß Gleichung 2 als Quotient aus der Differenz der anfänglichen Glycerolpeakfläche zur Fläche zum jeweiligen Reaktionszeitpunkt und der anfänglichen Glycerolpeakfläche.

$$X = \frac{A_{\text{Gly},t=0} - A_{\text{Gly},t}}{A_{\text{Gly},t=0}} \quad (2)$$

X	Umsatz
$A_{\text{Gly},t=0}$	Fläche des Glycerolpeaks zum Zeitpunkt $t = 0$
$A_{\text{Gly},t}$	Fläche des Glycerolpeaks zum Zeitpunkt t

Zur Berechnung der Selektivität wurden zwei unterschiedliche Selektivitäten herangezogen, wobei deren Berechnung jeweils auf der Stoffmenge der jeweiligen Substanz n_i beruht. Um diese zu ermitteln, wird im Fall von flüssigen Produkten, die per HPLC bzw. GC detektiert wurden, zunächst auf die Peakflächen A_i , die Molmasse M_i und den Kalibrierungsfaktor f_i der jeweiligen Substanz sowie das Volumen der Reaktionslösung V unter Berücksichtigung der Verdünnung der Proben vor deren Analyse zurückgegriffen (Gleichung 3).

$$n_i = \frac{A_i \cdot V \cdot j}{M_i \cdot f_i} \quad (3)$$

n_i	Stoffmenge der Substanz i
A_i	Fläche des Peaks der Substanz i
V	Volumen der Reaktionslösung
j	Verdünnungsfaktor der Probe vor der Analyse
M_i	Molmasse der Substanz i
f_i	Kalibrierungsfaktor der Substanz i

Zur Berechnung des Stoffmengenstroms eines gasförmigen Produktes wurde vom idealen Gasgesetz ausgegangen. Der Volumenstrom des Gases i kann durch das Produkt aus dem Gesamtvolumenstrom und dem Anteil des Gases i ausgedrückt werden, wobei der Anteil des Gases i wiederum durch das Produkt aus der Peakfläche A_i und dem Kalibrierungsfaktor f_i beschrieben werden kann:

$$\dot{n}_i = \frac{p \cdot \dot{V}_{\text{ges}} \cdot f_i \cdot A_i}{R \cdot T} \quad (4)$$

\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Substanz i
p	Druck
\dot{V}_{ges}	Gesamtvolumenstrom

f_i	Kalibrierungsfaktor der Substanz i
A_i	Peakfläche der Substanz i
R	universelle Gaskonstante
T	Temperatur

Die Selektivität S_N wurde als der Quotient aus der Stoffmenge der jeweiligen Substanz und der Summe der Stoffmengen aller per HPLC bzw. GC nachweisbaren Substanzen berechnet (Gleichung 5).

$$S_N = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (5)$$

S_N Selektivität auf Basis aller nachweisbaren Produkte

n_i Stoffmenge der Substanz i

Neben der Selektivität S_N wurde eine Selektivität S_C berechnet, bei der die Wiederfindung der zu Beginn der Reaktion vorhandenen Kohlenstoffstoffmenge in den Produkten im Mittelpunkt steht. Die Selektivität S_C berechnet sich hierbei als der Quotient aus der Stoffmenge an Kohlenstoff in der jeweiligen Substanz und der Stoffmenge an Kohlenstoff in der umgesetzten Stoffmenge an Glycerol (Gleichung 6). Soweit nicht anders angegeben, wird diese Selektivität zur Diskussion der Ergebnisse herangezogen.

$$S_C = \frac{n_i \cdot p_i}{(n_{\text{Gly},t=0} - n_{\text{Gly},t}) \cdot 3} \quad (6)$$

n_i Stoffmenge der Substanz i

p_i Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Molekül der Substanz i

$n_{\text{Gly},t=0}$ Stoffmenge an Glycerol zu Reaktionsbeginn

$n_{\text{Gly},t}$ Stoffmenge an Glycerol zum Zeitpunkt t

Zusätzlich zu dem Umsatz und den Selektivitäten wurde für jede Reaktion eine Kohlenstoffbilanz C-BL erstellt. Hierbei wurde der Quotient aus der Stoffmenge an Kohlenstoff in allen per HPLC bzw. GC detektierten Substanzen und der Stoffmenge an Kohlenstoff in der anfänglichen Stoffmenge an Glycerol berechnet.

Die Kohlenstoffbilanz ergibt sich somit nach Gleichung 7 zu:

$$C - BL = \frac{\sum_i n_i \cdot p_i}{n_{\text{Gly}, t=0} \cdot 3} \quad (7)$$

C-BL	Kohlenstoffbilanz
n_i	Stoffmenge der Substanz i
p_i	Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Molekül der Substanz i
$n_{\text{Gly}, t=0}$	Stoffmenge an Glycerol zu Reaktionsbeginn

4.5 Katalysatorcharakterisierung

4.5.1 Bestimmung der Reduktionseigenschaften sowie der spezifischen Kupferoberfläche

Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) sowie die Chemisorptionsmessungen mit N_2O wurden an einer Porotec TPD/R/O 1100 Apparatur durchgeführt. Zunächst wurden ca. 100 mg Probe in den Reaktor eingewogen und mit Hilfe von Glaswolle fixiert. Anschließend erfolgte die Reduktion des Katalysators in einem Strom aus 4,95 % H_2 in Ar (20 mL/min) bei einer Temperatur von 240 °C mit einer Aufheizrate von 3 °C/min. Schließlich wurde die Oberfläche der Kupferpartikel durch einen Strom von 12 mL/min von 1 % N_2O in He für 40 min bei RT zu Cu_2O oxidiert. Abschließend erfolgte die Reduktion der Cu_2O -Oberfläche des Katalysators bei einer Temperatur von 220 °C (Aufheizrate 10 °C/min) in 4,95 % H_2 in Ar (20 mL/min). Aus der hierbei umgesetzten Stoffmenge an Wasserstoff $n_{\text{H}_2, \text{um}}$ lässt sich unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Faktors 2 die Stoffmenge an Kupferatomen auf der Katalysatoroberfläche $n_{\text{Cu}, \text{OF}}$ und hieraus unter Berücksichtigung des Werts von $A_{\text{Cu}} = 1,47 \cdot 10^{19}$ Kupferatome/ m^2 [62] die spezifische Kupferoberfläche O_{Cu} berechnen:

$$n_{\text{Cu}, \text{OF}} = n_{\text{H}_2, \text{um}} \cdot 2 \quad (8)$$

$$O_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Cu}, \text{OF}} \cdot N_{\text{A}}}{A_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (9)$$

$n_{\text{Cu,OF}}$	Stoffmenge an Kupferatomen auf der Katalysatoroberfläche
$n_{\text{H}_2,\text{um}}$	Stoffmenge an umgesetztem Wasserstoff
O_{Cu}	spezifische Kupferoberfläche
N_{A}	Avogadro-Konstante
A_{Cu}	Anzahl Kupferatome/m ²
m_{Probe}	Einwaage

4.5.2 Bestimmung der Kristallphasen sowie der mittleren Kristallitdurchmesser

Zur Bestimmung der Kristallphasen wurden ausgewählte Proben per Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) untersucht. Die Messungen erfolgte auf ebenen Probenträgern in Transmissionsgeometrie ($\text{Co}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$). Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung wurde die mittlere Kristallitgröße d berechnet:

$$d = \frac{\lambda}{B(2\Theta) \cdot \cos \Theta} \quad (10)$$

d	Kristallitgröße
λ	Wellenlänge
$B(2 \Theta)$	Linienbreite bei der Hälfte der Peakhöhe
Θ	Braggwinkel

4.5.3 Bestimmung der mittleren Metallpartikelgröße sowie der Morphologie

Zur Bestimmung der mittleren Metallpartikelgröße wurde hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) an einem JEOL JEM-3010 (Beschleunigungsspannung 300 kV) des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Für die TEM-Aufnahmen wurde die Probe zu einem feinen Pulver gemörsert, im Ultraschallbad in wasserfreiem Methanol dispergiert und schließlich bis zum Erreichen einer leichten Trübung verdünnt. Anschließend wurde diese Lösung auf ein mit einem Kohlenstofffilm beschichtetes 3,2 mm Kupferdrahtnetz aufgetropft und dieses in den Probenhalter eingebaut. Die so erhaltenen TEM-Aufnahmen wurden digital mittels des Programms *Digital Micrograph* verarbeitet und die Partikel mit dem Programm *Lince*

vermessen. Zur Berechnung eines aussagekräftigen Mittelwerts wurden mindestens 100 Partikel vermessen.

4.5.4 Bestimmung der Katalysatorzusammensetzung

Die Metallgehalte ausgewählter Katalysatoren wurden mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) am Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock ermittelt. Zur Probenvorbereitung wurden diese in einer Mischung aus Königswasser und HF im Verhältnis 1:1 unter Erhitzung in der Mikrowelle aufgeschlossen.

4.5.5 Bestimmung der Katalysatormorphologie

Ausgewählte Katalysatoren wurden zur Bestimmung der Morphologie mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) am Fachbereich Anorganische Chemie der Technischen Universität Darmstadt untersucht.

4.5.6 Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung

Mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurden die relativen Metallgehalte der Oberflächen ausgewählter Katalysatoren am Fachbereich Anorganische Chemie der Technischen Universität Darmstadt bestimmt.

4.5.7 Bestimmung des Oxidationszustands und der Oberflächenzusammensetzung

Zur Bestimmung des Oxidationszustandes der Metalle in ausgewählten Katalysatoren wurde röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) am Fritz-Haber-Instituts durchgeführt. Die Messung der Proben erfolgte dabei im Vakuum bei einer Temperatur von 180 °C, wobei diese mit Hilfe eines Thermoelements, das in direktem Kontakt zur Probe steht, überwacht wird. Die Photoelektronenspektren wurden bei Photonenenergien von 1400 eV (Ga2p), 1270 eV (Zn2p), 1180 eV (Cu2p), 780 eV (O1s) und 530 eV (C1s) mit einer Auflösung von 0,3 eV aufgenommen. Die kinetische Energie der Elektronen entspricht hierbei einer mittleren freien Weglänge von ca. 0,8 nm. Zur Auswertung der Spektren wurde

zunächst ein Untergrundabzug vorgenommen und schließlich die Peaks mit asymmetrischen Doniach-Sunjic-Funktionen verbunden mit Gauß-Profilen angepasst [63].

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase im Satzbetrieb

5.1.1 Ruthenium als Aktivmetall

In Abbildung 13 ist die Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol gegen den Umsatz an verschiedenen Rutheniumkatalysatoren, die sich bezüglich des Trägers bzw. der zur Katalysatorpräparation verwendeten Rutheniumvorläuferverbindung unterscheiden, aufgetragen, wobei alle Katalysatoren eine Rutheniumbeladung von 1 Ma. % aufweisen.

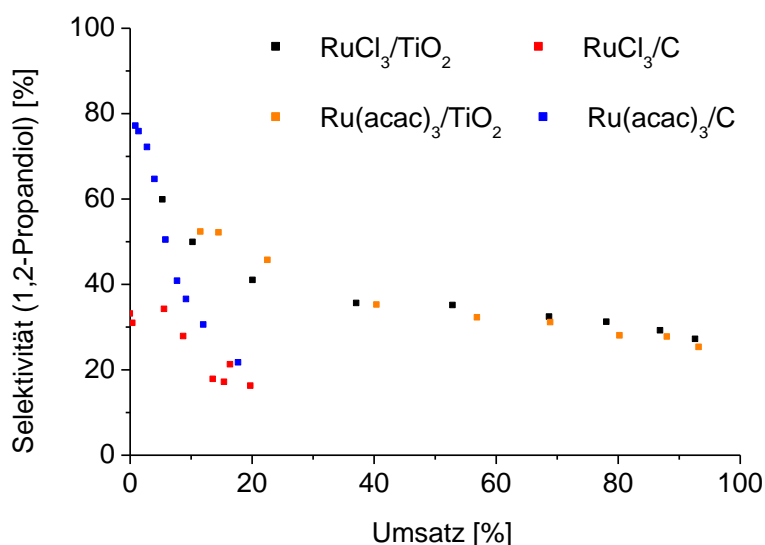


Abbildung 13. Selektivität zu 1,2-Propandiol in Abhängigkeit des Umsatzes an verschiedenen Ru-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H₂.

Generell lässt sich feststellen, dass die Selektivität zu 1,2-Propandiol mit steigendem Umsatz stark abnimmt. So wird bei einem Umsatz von unter 10 % unabhängig vom verwendeten Katalysator eine vergleichsweise hohe Selektivität zu 1,2-Propandiol von 50 – 80 % erhalten,

wobei einzig an dem Katalysator RuCl_3/C niedrigere Werte von ca. 30 % erreicht werden. Bei höheren Umsätzen nimmt dieser Wert stark bis auf ca. 20 – 30 % ab.

Während die Rutheniumvorläuferverbindung keinen Einfluss hinsichtlich des zu erzielenden Umsatzes ausübt, ist im Hinblick auf das Trägermaterial ein deutlicher Unterschied zwischen TiO_2 und Aktivkohle zu erkennen. So lassen sich an Kohlenstoff-geträgerten Katalysatoren nach einer Reaktionszeit von 7 h nur Umsätze von ca. 20 % erreichen. Im Gegensatz hierzu ist durch die Wahl von TiO_2 als Träger nahezu vollständiger Umsatz nach einer Reaktionszeit von 7 h zu verzeichnen.

Dass mit Kohlenstoff-geträgerten Katalysatoren bei gleichem Umsatz generell eine niedrigere Selektivität zu 1,2-Propandiol erzielt wird, lässt sich auf die längere Reaktionszeit zurückführen, die im Fall der Katalysatoren auf Aktivkohle nötig ist, um diesen Umsatz zu erreichen. So wird die Wahrscheinlichkeit, dass eine Abbaureaktion des 1,2-Propandiols eintritt, durch dessen längeren Kontakt mit dem Katalysator erhöht.

Auch Feng et al. haben zur Präparation von Rutheniumkatalysatoren verschiedene Trägermaterialien, unter anderem Aktivkohle und TiO_2 , verwendet und eine deutlich höhere Aktivität in der Hydrogenolyse von Glycerol im Fall des Katalysators Ru/TiO_2 festgestellt. Als Grund hierfür führen sie die niedrige Rutheniumpartikelgröße von 5,3 nm des Katalysators Ru/TiO_2 an. Jedoch wird für den Katalysator Ru/C mit 6 nm ein vergleichbarer Wert erhalten [15].

Auch für die in dieser Arbeit verwendeten Rutheniumkatalysatoren wurde die mittlere Partikelgröße per TEM bestimmt (Tabelle 3). Die jeweiligen Partikelgrößenverteilungen sind in Kapitel 8.4.9 dargestellt.

Tabelle 3. Mittels TEM bestimmte Rutheniumpartikelgröße d_{Ru} der Katalysatoren $\text{RuCl}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{TiO}_2$, RuCl_3/C und $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{C}$.

Katalysator	d_{Ru} [nm]
$\text{RuCl}_3/\text{TiO}_2$	$1,7 \pm 0,5$
$\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{TiO}_2$	$1,5 \pm 0,7$
RuCl_3/C	$1,4 \pm 0,2$
$\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{C}$	$4,3 \pm 1,4$

Ein Vergleich der mittleren Rutheniumpartikelgröße der unterschiedlichen Katalysatoren lässt keine großen Unterschiede erkennen. Lediglich für den Katalysator $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{C}$ wird ein vergleichsweise höherer Wert erzielt. Somit kann keine direkte Korrelation zwischen der

Aktivität der Katalysatoren und deren mittlerer Rutheniumpartikelgröße festgestellt werden. Verglichen mit den Ergebnissen von Feng werden kleinere Rutheniumpartikeldurchmesser erhalten, was jedoch auf die höhere Beladung der Katalysatoren von 5 Ma.% bei Feng gegenüber von 1 Ma.% im Fall der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren zurückzuführen sein dürfte.

Als mögliche Erklärung für die höhere Aktivität des Katalysators Ru/TiO₂ ist der an diesem Katalysator in der Literatur beobachtete SMSI-Effekt zu nennen. Werden die Ru/TiO₂-Katalysatoren bei einer Temperatur von über 400 °C reduziert, so haben Feng et al. in XPS-Spektren ein zusätzliches Ti2p Dublett nachgewiesen, welches aufgrund der Bindungsenergie von 457,3 eV Ti₂O₃ zugeordnet werden kann. Zusammen mit den TEM-Aufnahmen der Katalysatoren, die bei 400 °C reduziert wurden und die eine Bedeckung der Rutheniumpartikel mit einem dünnen Film erkennen lassen, gehen Feng et al. davon aus, dass die Rutheniumpartikel bei hohen Reduktionstemperaturen teilweise mit Ti₂O₃ bedeckt werden [15]. Diese starke Wechselwirkung zwischen Metall und Träger ist für TiO₂ bei erhöhten Reduktionstemperaturen in der Literatur bekannt [64, 65]. Mit einer Reduktionstemperatur von 350 °C könnte solch ein SMSI-Effekt auch bei den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren zu beobachten sein. Allerdings führt die teilweise Bedeckung der Rutheniumpartikel zu einer Abnahme der katalytischen Oberfläche, wodurch nach Feng die Abnahme der katalytischen Aktivität an Ru/TiO₂-Katalysatoren zu erklären ist, die bei Temperaturen oberhalb von 200 °C reduziert werden [15]. Da jedoch als Folge der höheren Reduktionstemperaturen in den Arbeiten von Feng auch die Rutheniumpartikelgröße deutlich ansteigt [15], könnte der Grund für die geringere Aktivität in der Hydrogenolyse von Glycerol auch in diesem Partikelwachstum zu suchen sein. Somit wäre eine Überlagerung zweier Effekte, nämlich der Steigerung der katalytischen Aktivität durch die elektronische Wechselwirkung zwischen Ruthenium und TiO₂ sowie eine Abnahme der Aktivität durch die Verringerung der katalytisch aktiven Oberfläche, denkbar. Verglichen mit dem Katalysator Ru/C stellt der SMSI-Effekt daher eine mögliche Erklärung für die gesteigerte Aktivität der in dieser Arbeit verwendeten Ru/TiO₂-Katalysatoren dar.

5.1.2 Kupfer als Aktivmetall

Da sich an Rutheniumkatalysatoren nur unbefriedigende Ausbeuten an 1,2-Propandiol von maximal 25 % erzielen lassen, es in der Literatur jedoch Berichte über deutlich höhere Ausbeuten an Kupferkatalysatoren gibt [24, 25], wird als weiteres Aktivmetall Kupfer

verwendet. Hierbei wird zunächst der Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ mit einem theoretischen Kupfergehalt von 20 Ma.% verwendet, um den Einfluss des Wasserstoffdrucks und der anfänglichen Glycerolkonzentration auf die Ausbeute an 1,2-Propandiol zu untersuchen und somit geeignete Reaktionsbedingungen für weitere Experimente festzulegen.

5.1.2.1 Der Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃

Variation des Wasserstoffdrucks

Zunächst wurde der Einfluss des Wasserstoffdrucks auf den Umsatz und die Selektivität zu 1,2-Propandiol untersucht. Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 14 vorgenommen.

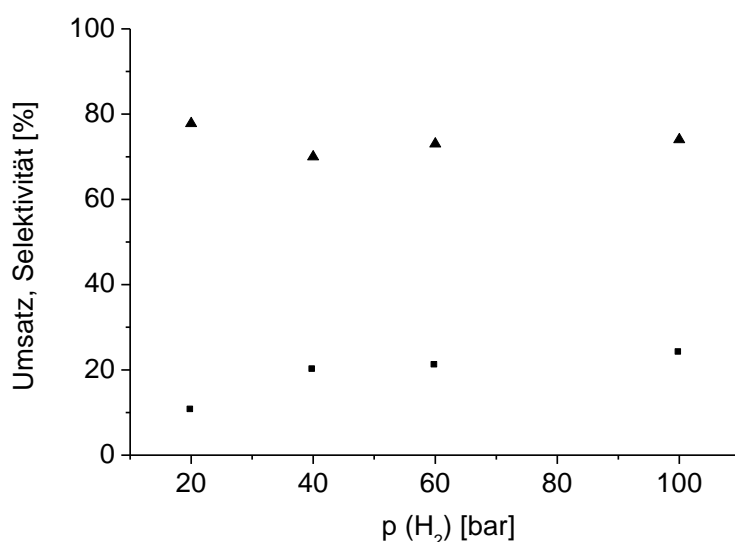


Abbildung 14. Einfluss des beaufschlagten Wasserstoffdrucks auf den Umsatz (■) und die Selektivität (▲) hinsichtlich 1,2-Propandiol an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃. Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, 7 h.

Eine Abhängigkeit der Selektivität zu 1,2-Propandiol von dem beaufschlagten Wasserstoffdruck ist im Bereich zwischen 20 bar und 100 bar nicht zu beobachten (Abbildung 14). Darüber hinaus lässt sich auch der Umsatz durch eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks von 40 bar über 60 bar auf 100 bar nicht beeinflussen. Lediglich bei einem beaufschlagten Wasserstoffdruck von 20 bar ist ein niedrigerer Umsatz von 11 % gegenüber einem Wert von ca. 20 % bei einem höheren Wasserstoffdruck zu beobachten. Auch Balaraju et al. konnten

keine nennenswerte Beeinflussung des Umsatzes in der Hydrogenolyse von Glycerol an einem Cu/ZnO-Katalysator durch den beaufschlagten Wasserstoffdruck im Bereich zwischen 20 bar und 60 bar feststellen [25].

Variation der anfänglichen Glycerolkonzentration

Der Umsatz und die Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol sowie die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol in Abhängigkeit der anfänglichen Glycerolkonzentration sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4. Umsatz, Selektivität zu 1,2-Propandiol und Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol in Abhängigkeit der anfänglichen Glycerolkonzentration an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃. Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 140 mL wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H₂, 7 h.

c _{0,Gly} [Ma. %]	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
1	23	78	0,1
15	5	77	0,5
50	3	76	0,9
80	2	85	1,1

Aus Tabelle 4 wird deutlich, dass eine Erhöhung der anfänglichen Glycerolkonzentration keinen Einfluss auf die Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol ausübt, während eine deutliche Abnahme des Umsatzes zu verzeichnen ist. Dass dies jedoch nur auf das gestiegene Verhältnis von Glycerol- zu Katalysatormasse zurückzuführen ist, macht die Raum-Zeit-Ausbeute deutlich. Da diese mit steigender Glycerolkonzentration stark zunimmt, ist von einem positiven Einfluss einer hohen Glycerolkonzentration auf die Aktivität des Katalysators auszugehen. Jedoch lassen sich an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ bei erhöhten Glycerolkonzentration nur noch sehr geringe Umsätze an Glycerol erzielen, so dass in den nachfolgenden Kapiteln weitere Kupferkatalysatoren auf ihre katalytische Aktivität in der Hydrogenolyse von Glycerol hin untersucht werden.

In Bezug auf die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol von der Glycerolkonzentration sind in der Literatur mit den Ergebnissen, die an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ erhalten wurden, vergleichbare Effekte zu beobachten. So haben Balaraju et al. bei konstanter Masse eines Cu/ZnO-Katalysators die Glycerolkonzen-

tration im Bereich zwischen 10 Ma.% und 40 Ma.% variiert, wobei sich die Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol als von der Glycerolkonzentration unabhängig erweist. Bei einer Glycerolkonzentration von 10 Ma.% bzw. 20 Ma.% haben Balaraju et al. vergleichbare Umsätze von 34 % bzw. 37 % erhalten, obwohl das Verhältnis von Glycerol zu Katalysatormasse verdoppelt wird [25]. Eine ähnliche Tendenz lässt sich in den Arbeiten von Dasari finden, die Kupferchromitkatalysatoren zur Hydrogenolyse von Glycerol heranzogen. Auch hier wird eine Erhöhung des Umsatzes bei einer Verringerung des Wasseranteils in der anfänglichen Glycerollösung beobachtet, was mit Blick auf die Bildung von Wasser als Koppelprodukt auf die schnellere Einstellung des Gleichgewichts bei niedrigen Wasserkonzentrationen zurückzuführen sei [27].

5.1.2.2 Tonerden als Trägermaterialien für Kupferkatalysatoren

Neben $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden weitere saure Träger wie K-Tetrasilicite, Li-Hectorit und Li-Taimiolith verwendet, um diese mit 28 Ma.% Kupfer zu beladen. In Tabelle 5 sind der Umsatz und die Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol sowie die Raum-Zeit-Ausbeute an auf verschiedenen Tonerden geträgerten Kupferkatalysatoren aufgeführt. Aufgrund der erhöhten Raum-Zeit-Ausbeuten, die bei steigender anfänglicher Glycerolkonzentration an dem Katalysator $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beobachtet wurden, wird als Edukt reines Glycerol verwendet.

Tabelle 5. Umsatz, Selektivität zu 1,2-Propandiol und Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol an verschiedenen auf Tonerden geträgerten Kupferkatalysatoren. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H_2 , 7 h.

Katalysator	Träger	Umsatz [%]	$S_{1,2\text{-PDO}}$ [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
K-Tetrasilicite	$\text{KMg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$	0	-	-
Cu/K-Tetrasilicite	$\text{KMg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$	18	97*	4,6
Cu/Li-Hectorit	$\text{Na}_{0,3}\text{Li}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	31	92	7,4
Cu/Li-Taimiolith	$\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$	30	78	6,1

* Selektivität auf Basis aller per HPLC nachgewiesenen Produkte S_N .

Unter Verwendung der Katalysatoren, bei deren Präparation Tonerden verwendet wurden, werden moderate Umsätze sowie hohe Selektivitäten zu 1,2-Propandiol erhalten. Besonders

an den Katalysatoren auf Li-Hectorit und Li-Taimiolith lassen sich so Raum-Zeit-Ausbeuten von $6 - 7 \text{ g}_{1,2\text{-PDO}}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h})$ erzielen. Dass der Grund für die vergleichsweise guten Raum-Zeit-Ausbeuten jedoch nicht ausschließlich in der Dehydratisierung des Glycerols an den sauren Zentren des Trägers zu suchen ist, wird anhand des Versuches deutlich bei dem lediglich K-Tetrasilicite als Katalysator eingesetzt wurde. Würde die Dehydratisierung von Glycerol nur vom Trägermaterial katalysiert werden, so müsste Hydroxyacetone nachgewiesen werden können. Da sich jedoch kein Glycerolumsatz verzeichnen lässt, ist davon auszugehen, dass ein Zusammenspiel zwischen Kupfer und dem Trägermaterial für die katalytische Aktivität im Fall des Katalysators Cu/K-Tetrasilicite verantwortlich ist bzw. die Dehydratisierung des Glycerols wie in dem von Sato et al. vorgeschlagenen Mechanismus [36] ausschließlich an Kupferzentren erfolgt.

5.1.2.3 Industrielle Kupferkatalysatoren

Da durch die Verwendung der Tonerden als Trägermaterialien für Kupferkatalysatoren die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol gegenüber dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ deutlich gesteigert werden konnte, soll der Einfluss des Trägermaterials anhand von unterschiedlichen industriellen Kupferkatalysatoren, die sich hinsichtlich des Trägermaterials unterscheiden, untersucht werden. Eine Übersicht über die zur Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol herangezogenen industriellen Kupferkatalysatoren sowie deren mittels N₂O-Chemisorption ermittelte spezifischen Kupferoberflächen O_{Cu} ist in Tabelle 6 vorgenommen.

Tabelle 6. Übersicht über die verwendeten industriellen Kupferkatalysatoren sowie deren mittels N₂O-Chemisorption ermittelten spezifischen Kupferoberflächen O_{Cu}.

Katalysatornummer	Katalysator	Zusammensetzung [Ma.%]	O _{Cu} [m ² /g]
1	CuO/ZnO	CuO 60, ZnO 40	16,2
2	CuO/Cr ₂ O ₃ /BaO	CuO 47, Cr ₂ O ₃ 46, BaO 7	12,0
3	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	CuO 40, ZnO 40, Al ₂ O ₃ 20	4,7
4	CuO/SiO ₂	CuO 70, SiO ₂ 30	8,5
5	CuO/SiO ₂ /CaO	CuO 89, SiO ₂ 9, CaO 2	5,1
6	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	CuO 36, ZnO 48, Al ₂ O ₃ 16	11,9

Die industriellen Kupferkatalysatoren unterscheiden sich durch die Wahl unterschiedlichster Metalloxide als Trägermaterialien bzw. in ihrem Gehalt an Kupferoxid sowie der spezifischen Kupferoberfläche, so dass deren Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol mögliche Rückschlüsse auf den Einfluss dieser Faktoren auf den Umsatz und die Selektivität zu 1,2-Propandiol zulässt. In Tabelle 7 sind der Umsatz sowie die Selektivität zu 1,2-Propandiol angegeben, die an 3 g des jeweiligen Katalysators und mit 177 g Glycerol nach 7 h bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C erreicht wurden.

Tabelle 7. Umsätze, Raum-Zeit-Ausbeuten und Selektivitäten zu 1,2-Propandiol an verschiedenen industriellen Kupferkatalysatoren. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

Katalysator-nummer	Katalysator	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
1	CuO/ZnO	52	78	5,9
2	CuO/Cr ₂ O ₃ /BaO	17	63	2,6
3	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	10	61	1,3
4	CuO/SiO ₂	27	91	3,1
5	CuO/SiO ₂ /CaO	18	92	1,6
6	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	17	25	0,8

Mit Ausnahme des Katalysators CuO/ZnO/Al₂O₃ mit der Katalysatornummer 6 wird an allen Kupferkatalysatoren als Hauptprodukt 1,2-Propandiol erhalten. An diesem Katalysator kann die Kohlenstoffbilanz nur zu 88 % geschlossen werden, während an den Katalysatoren CuO/Cr₂O₃/BaO und CuO/SiO₂/CaO, an denen ein vergleichbarer Umsatz erzielt wird, eine Kohlenstoffbilanz von 94 % bzw. 99 % erreicht wird. Somit muss an dem Katalysator CuO/ZnO/Al₂O₃ mit der Katalysatornummer 6 von der Bildung vergleichsweise großer Mengen unbekannter, per HPLC nicht nachweisbarer, Produkte ausgegangen werden.

Die mit Abstand höchste Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol wird an dem CuO/ZnO-Katalysator erreicht, der die höchste spezifische Kupferoberfläche aller kommerziellen Katalysatoren aufweist. Um einen generellen Zusammenhang zwischen der Aktivität und der spezifischen Kupferoberfläche herzustellen, ist in Abbildung 15 eine Auftragung dieser beiden Größen gegeneinander vorgenommen. Als Aktivitätsmaß dient dabei die Turn-Over-Number (TON), der Quotient aus der umgesetzten Stoffmenge an Glycerol $n_{\text{Gly,um}}$ und dem Produkt aus Katalysatormasse und Reaktionszeit.

Die Turn-Over-Number berechnet sich als:

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{Gly,um}}}{m_{\text{Kat}} \cdot t} \quad (11)$$

TON Turn-Over-Number [$\text{mol}_{\text{Glycerol}} \text{g}_{\text{Katalysator}}^{-1} \text{h}^{-1}$]

$n_{\text{Gly,um}}$ Umgesetzte Stoffmenge an Glycerol [mol]

m_{Kat} Katalysatormasse [g]

t Reaktionszeit [h]

Bei der Auftragung wurde eine Unterscheidung zwischen den Katalysatoren, die Al_2O_3 und Cr_2O_3 sowie ein weiteres Metalloxid enthalten, sowie denen, deren Trägermaterial im Wesentlichen aus ZnO bzw. SiO_2 besteht, vorgenommen. Eine ähnliche Unterscheidung zwischen binären und ternären Katalysatoren wurde bereits von Muhler et al. vorgeschlagen, die den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der spezifischen Kupferoberfläche unterschiedlicher Katalysatoren in der Methanolsynthese aus Synthesegas untersuchten [66].

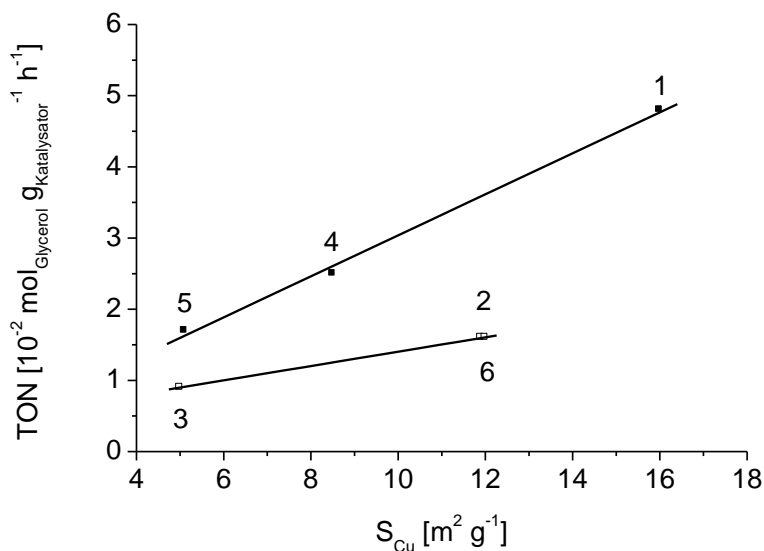


Abbildung 15. Abhängigkeit der Turn-Over-Number von der spezifischen Kupferoberfläche verschiedener industrieller Kupferkatalysatoren. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H_2 , 7 h.

Anhand von Abbildung 15 lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen Kupferoberfläche und der Aktivität der Katalysatoren feststellen. Für die Methanolsynthese aus Synthesegas wurde ein analoger Zusammenhang von zahlreichen Autoren berichtet [66 – 68]. Aufgrund der entscheidenden Rolle, die die spezifische Kupferoberfläche für die Aktivität der Katalysatoren spielt, wird auf diesen Zusammenhang in Kapitel 5.3.3.2 in der Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase, wobei hierbei zwischen den beiden Schritten der Hydrogenolyse von Glycerol, der Dehydratisierung von Glycerol zu Hydroxyacetone und dessen Hydrierung zu 1,2-Propandiol, unterschieden werden kann, näher eingegangen.

5.1.2.4 CuO/ZnO-Katalysatoren

Wegen der verglichen mit anderen Kupferkatalysatoren hohen Aktivität des Katalysators CuO/ZnO, wird dieses Katalysatorsystem nachfolgend mit Blick auf die Präparationsmethode, die Zusammensetzung des Katalysators, den Einfluss der Reaktionsbedingungen sowie die Stabilität des Katalysators näher beleuchtet.

5.1.2.4.1 Variation der Präparationsmethode

Eine vergleichende Darstellung des Umsatzes, der Selektivität zu dem Hauptprodukt 1,2-Propandiol und der Raum-Zeit-Ausbeute an CuO/ZnO-Katalysatoren, die durch die Oxalat-Gel-Methode, durch Cofällung und durch Fällung auf ZnO präpariert wurden, ist in Tabelle 8 vorgenommen. Zusätzlich sind die entsprechenden Werte für den aktivsten industriellen Katalysator KL 1945 aufgeführt. Die Beladung der selbst präparierten CuO/ZnO-Katalysatoren mit Kupfer beträgt jeweils 28 %, während der Kupferanteil des CuO/ZnO-Katalysators KL 1945 einen Wert von 55 % annimmt.

Tabelle 8. Umsatz an Glycerol und Selektivität zu 1,2-Propandiol sowie Raum-Zeit-Ausbeute an verschiedenen CuO/ZnO-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

Präparationsmethode	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
Oxalat-Gel-Methode	46	90	10,9
Cofällung	50	81	10,6
Fällung auf ZnO	9	83	1,9
KL 1945	52	78	5,9

Wie aus Tabelle 8 deutlich wird lässt sich über CuO/ZnO-Katalysatoren, deren Präparation mittels der Oxalat-Gel-Methode bzw. mittels Cofällung erfolgt, ein mit dem industriellen Katalysator vergleichbarer Umsatz sowie eine vergleichbare hohe Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol von ca. 80 % erzielen. Der niedrigere Kupferanteil im Fall der selbst präparierten Katalysatoren gegenüber dem Katalysator KL 1945 ist für deren höhere Raum-Zeit-Ausbeute auf Basis des Kupferanteils im jeweiligen Katalysator verantwortlich. Lediglich der durch Fällung auf ZnO präparierte Katalysator weist mit einem Umsatz von nur 9 % einen deutlich niedrigeren Umsatz auf.

5.1.2.4.2 Variation des Kupferoxidanteils des Katalysators

Zur weiteren Optimierung des Katalysators wird das molare Verhältnis von Kupfer zu Zink mit Blick auf die maximale Ausbeute an 1,2-Propandiol variiert. Hierzu wird der CuO/ZnO-Katalysator herangezogen, dessen Präparation mittels der Oxalat-Gel-Methode erfolgt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in Tabelle 9 vorgenommen.

Tabelle 9. Einfluss des CuO-Gehalts des per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators auf den Umsatz, die Selektivität zu 1,2-Propandiol und die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO, 50 bar H₂, 200 °C, 7 h.

CuO-Gehalt [Ma.%]	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
0	0	-	-
25	16	92	5,1
33	46	90	10,9
50	23	96 *	3,8

* Selektivität auf Basis aller per HPLC nachgewiesenen Produkte S_N.

Wird ausgehend von Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O reines Zinkoxid nach der Oxalat-Gel-Methode präpariert und in der Hydrogenolyse von Glycerol eingesetzt, so lässt sich keinerlei Umsatz verzeichnen. Dies stellt einen Hinweis darauf dar, dass die Dehydratisierung des Glycerols nicht wie von Wang angenommen ausschließlich an Zinkoxid stattfindet [24], sondern Kupfer entscheidend an der Katalyse der Dehydratisierung des Glycerols beteiligt sein muss. Jedoch

ist auch unter Einsatz von reinem Kupferoxid als Katalysator nur eine geringe Aktivität zu beobachten [30], so dass das Zusammenspiel von Kupfer und Zinkoxid für die katalytische Umsetzung von Glycerol verantwortlich zu sein scheint.

Wird der Katalysator mit einem Kupferoxidanteil von 25 Ma.% verwendet, so wird ein Umsatz von 16 % erhalten. Erst bei einem Massenanteil von 33 % Kupferoxid weist der Katalysator mit einem Umsatz von 46 % die maximale Aktivität auf. Wird der Massenanteil an Kupferoxid weiter bis auf 50 Ma.% gesteigert, nimmt die Katalysatoraktivität jedoch wieder ab. Die Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol zeigt sich über den ganzen Bereich der Variation des Kupferoxidanteils im Katalysator als konstant, so dass sich die maximale Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol an dem Katalysator mit einem Kupferoxidgehalt von 33 % erzielen lässt.

Ein Einfluss der Zusammensetzung von CuO/ZnO-Katalysatoren auf deren Aktivität ist auch in der Literatur bekannt. So wurde die optimale Katalysatorzusammensetzung von Balaraju et al. [25] zu einem Massenanteil von 50 % Kupferoxid bestimmt. Allerdings weichen die Reaktionsbedingungen mit einer Glycerolkonzentration von nur 20 Ma.% und einem Wasserstoffdruck von 20 bar erheblich von den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen ab. In Bezug auf die Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol ist nach Balaraju hingegen kein Einfluss der Zusammensetzung des Katalysators zu beobachten. Es werden mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbare Werte von 91 – 92 % erzielt [25].

5.1.2.4.3 Variation der Katalysatormasse

Zur Untersuchung des Einflusses der Katalysatormasse auf den Glycerolumsatz und die Selektivität zu 1,2-Propandiol an verschiedenen CuO/ZnO-Katalysatoren wurden neben dem industriellen CuO/ZnO-Katalysator KL 1945 auch selbst präparierte Katalysatoren, die nach der Oxalat-Gel Methode und der Methode der Cofällung hergestellt wurden, verwendet. Für alle Katalysatoren wurde eine Masse von 3 g bzw. 7 g gewählt, wobei bei dem Katalysator KL 1945 zusätzlich ein Versuch mit einer Katalysatormasse von 5 g durchgeführt wurde. Zusätzlich zur Katalysatormasse wurde in manchen Fällen auch die Reaktionszeit bzw. die Reaktionstemperatur mit dem Ziel erhöht, zu höheren Glycerolumsätzen zu gelangen.

In Tabelle 10 ist der Einfluss der Katalysatormasse dargestellt.

Tabelle 10. Einfluss der Katalysatormasse sowie der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur auf den Umsatz, die Selektivität zu 1,2-Propandiol und die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol an verschiedenen CuO/ZnO-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol bzw. wässrige Glycerollösung, 3 – 7 g CuO/ZnO, 200 °C, 50 bar H₂, 5,5 – 12 h.

Präparationsmethode	m _{Kat} [g]	t [h]	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
Oxalat-Gel	3	7	46	90	10,9
Oxalat-Gel	7	7	57	96	5,9
Oxalat-Gel	7	12	77	94	4,4
KL 1945	3	7	52	78	5,9
KL 1945	5	7	66	83	4,2
KL 1945	7	7	76	84	3,8
KL 1945	7	12	91	82	2,7
Cofällung ^{a,b}	3	7	84	81	16,2
Cofällung ^a	7	5,5	99	80	11,4

^a 220 °C

^b 90 Ma.%ige Glycerollösung

Durch eine Erhöhung der Katalysatormasse von 3 g auf 7 g ist an dem CuO/ZnO-Katalysator, der durch die Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, lediglich eine geringe Umsatzsteigerung von 46 % auf 57 % zu beobachten. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit von 7 h auf 12 h übt nur einen relativ geringen Einfluss auf den Umsatz aus, so dass durch eine Erhöhung der Katalysatormasse wie auch durch eine Verlängerung der Reaktionszeit im Vergleich zum Referenzexperiment mit 3 g Katalysator eine deutlich niedrigere Raum-Zeit-Ausbeute erreicht wird. Ähnliche Ergebnisse werden auch an dem CuO/ZnO-Katalysator KL 1945 erhalten. So nimmt auch in diesem Fall die Raum-Zeit-Ausbeute durch eine Steigerung der Katalysatormasse sowie durch eine Erhöhung der Reaktionszeit stark ab. Mit Blick auf den Umsatz lässt sich feststellen, dass mit einer Katalysatormasse von 7 g nach einer Reaktionszeit von 12 h Glycerol nahezu vollständig umgesetzt wird. An 7 g des CuO/ZnO-Katalysators, der durch Cofällung präpariert wurde, wird nach einer Reaktionszeit von nur 5,5 h, jedoch bei einer vergleichsweise um 20 °C höheren Reaktionstemperatur, ebenfalls vollständiger Umsatz erreicht. Jedoch lässt sich auch an 3 g Katalysator ein Umsatz von 84 % nach einer Reaktionszeit von 7 h erhalten, so dass auch an diesem Katalysator eine Abnahme der Raum-Zeit-Ausbeute mit erhöhter Reaktionszeit zu verzeichnen ist.

Eine mögliche Erklärung für die Verringerung der Raum-Zeit-Ausbeute mit zunehmender Reaktionszeit könnte in der Desaktivierung des Katalysators zu suchen sein, auf die in Kapitel 5.1.2.4.5 näher eingegangen werden wird.

Im Gegensatz zum Umsatz erweist sich die Selektivität zu 1,2-Propandiol als von der Katalysatormasse und der Reaktionszeit gänzlich unabhängig. Dies bestätigt die schon von Balaraju et al. an einem CuO/ZnO-Katalysator beschriebene Unabhängigkeit der Selektivität zu 1,2-Propandiol vom Umsatz [25], woraus sich schließen lässt, dass 1,2-Propandiol stabil ist und keine Folgereaktionen auftreten.

5.1.2.4.4 Variation der Reaktionstemperatur

Am Beispiel des industriellen CuO/ZnO-Katalysators KL 1945 und des CuO/ZnO-Katalysator, der per Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, wird der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz und die Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol untersucht.

CuO/ZnO (KL 1945)

Für die Variation der Reaktionstemperatur an dem CuO/ZnO-Katalysator KL 1945 wird ein Temperaturfenster im Bereich zwischen 190 °C und 230 °C gewählt (Abbildung 16).

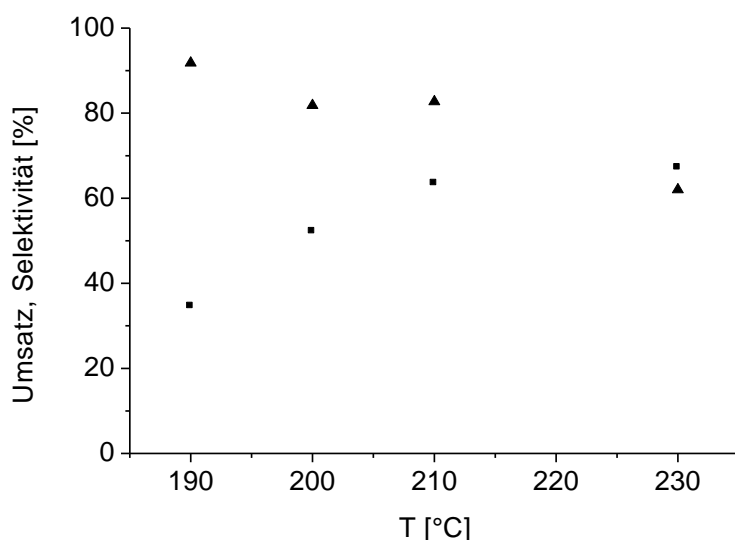


Abbildung 16. Abhängigkeit des Umsatzes (■) und der Selektivität zu 1,2-Propandiol (▲) an dem CuO/ZnO-Katalysator KL 1945 von der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 177 g Glycerol, 50 bar H₂, 7 h.

Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 190 °C auf 200 °C wird der Umsatz erheblich gesteigert. Eine weitere Temperaturerhöhung über 210 °C auf 230 °C hat zwar eine Zunahme des Umsatzes zur Folge, jedoch fällt diese besonders beim letzten Schritt der Temperaturerhöhung deutlich niedriger aus, als dies nach der Arrhenius-Gleichung zu erwarten wäre. Hierfür könnte eine Desaktivierung des Katalysators aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen verantwortlich sein. So haben Muhler et al. für eine Temperatur oberhalb von 200 °C an einem Cu/ZnO-Katalysator in der Methanolsynthese eine signifikant stärker ausgeprägte Desaktivierung des Katalysators beobachtet [48]. Jedoch muss auch berücksichtigt werden, dass die Reaktionsbedingungen in dieser Arbeit nicht mit denen der Methanolsynthese verglichen werden können. Weitere mögliche Gründe für eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit des Umsatzes werden am nachfolgenden Beispiel des CuO/ZnO-Katalysators, der mittels Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, diskutiert.

Der Anstieg der Reaktionstemperatur von 190 °C über 210 °C auf 230 °C hat eine Abnahme der Selektivität zu 1,2-Proandiol von 91 % über 82 % auf 62 % zur Folge. Besonders die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 210 °C auf 230 °C führt somit zu einer starken Verringerung der Selektivität zu 1,2-Propandiol.

CuO/ZnO (Oxalat-Gel-Methode)

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz und die Selektivität zu 1,2-Propandiol wurde auch an dem nach der Oxalat-Gel-Methode präparierten Katalysator untersucht.

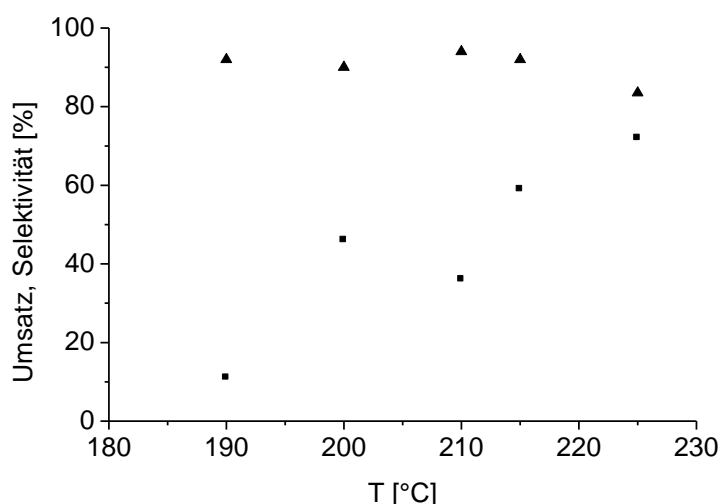


Abbildung 17. Abhängigkeit des Umsatzes (■) und der Selektivität zu 1,2-Propandiol (▲) an dem CuO/ZnO-Katalysator, der per Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, von der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 177 g Glycerol, 50 bar H₂, 7 h.

Die tendenzielle Abnahme der Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol mit steigender Reaktionstemperatur ist an dem CuO/ZnO-Katalysator deutlich geringer ausgeprägt als dies im Fall des Katalysators KL 1945 der Fall ist. Dennoch ist auch an dem CuO/ZnO-Katalysator, der per Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, eine leichte Verringerung der Selektivität zu 1,2-Propandiol von 92 % auf 84 % im Temperaturbereich zwischen 215 °C und 225 °C zu verzeichnen.

Mit Blick auf den Umsatz lässt sich keine nach der Arrhenius-Gleichung zu erwartende Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur feststellen. Durch eine Erhöhung der Temperatur von 190 °C auf 200 °C nimmt der Umsatz zunächst erheblich zu. Eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur auf 210 °C hat jedoch eine Abnahme des Umsatzes zur Folge. Im Bereich zwischen 210 °C und 225 °C führt eine Temperaturerhöhung zu einer erneuten Zunahme des Umsatzes. Zum besseren Verständnis der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes wurde für alle Katalysatoren nach der Reaktion die spezifische Kupferoberfläche per N₂O-Chemisorption ermittelt (Abbildung 18).

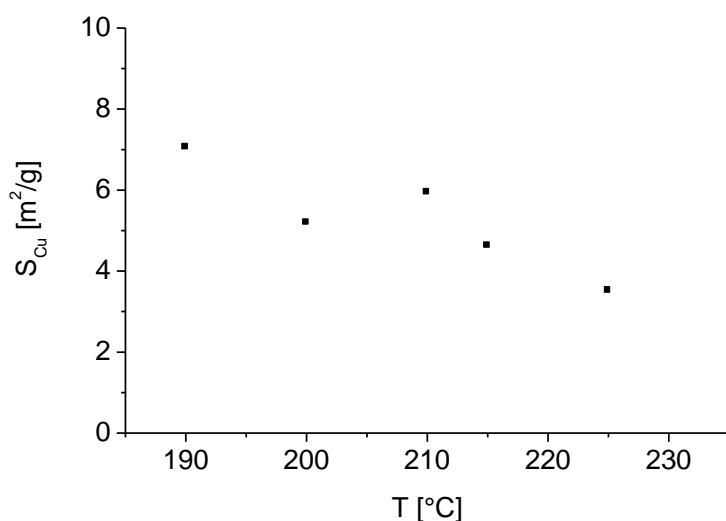


Abbildung 18. Per N₂O-Chemisorption ermittelte spezifische Kupferoberflächen des CuO/ZnO-Katalysators, der nach der Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, nach der Reaktion in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Tendenziell ist eine Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche mit steigender Reaktionstemperatur zu beobachten. Einzig für eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 200 °C auf 210 °C lässt sich ein schwach ausgeprägter gegenteiliger Effekt erkennen. Durch die Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche mit steigender Reaktionstemperatur wäre eine Verringerung der katalytischen Aktivität zu erwarten, die sich mit einer

Aktivitätssteigerung aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten überlagert. Da durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 200 °C auf 210 °C die spezifische Kupferoberfläche nicht wesentlich beeinflusst (5,2 gegenüber 5,9 m²/g) wird, müsste aufgrund der gestiegenen Reaktionstemperatur ein erhöhter Umsatz erreicht werden. Jedoch wird der gegenteilige Effekt beobachtet, so dass es neben der Variation der spezifischen Kupferoberfläche weitere Gründe für die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit des Umsatzes geben muss.

Abgesehen von der spezifischen Kupferoberfläche könnten sich weitere physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen ändern. So konnten Tohji et al. per EXAFS eine signifikante Veränderung der Struktur um ein Kupferatom an einem Cu/ZnO-Katalysator unter einem konstanten Wasserstoffstrom mit steigender Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 20 °C und 200 °C nachweisen. Unterhalb von 130 °C sind zu Kupfer benachbarte Sauerstoffatome zu beobachten, wobei der Bindungsabstand im Vergleich zu CuO etwas geringer ist und eher dem Wert in Cu₂O ähnelt. Neben oxidierten Kupferspezies kann auch metallisches Kupfer nachgewiesen werden, während die Koordinationszahl mit sechs deutlich niedriger als in einer Kupferfolie ist [69]. Zur Erklärung dieser Beobachtungen sind zwei unterschiedliche Modelle denkbar. So existieren nach dem von Hermann etablierten Modell in einem Cu/ZnO-Katalysator zwei unterschiedliche Kupferspezies, wobei die Kupferatome zum einen im Gitter des ZnO gelöst und zum anderen als Partikel aus elementarem Kupfer vorliegen [70]. Als weiteres Modell wäre die Bedeckung von ZnO mit einem dünnen Film aus elementarem Kupfer denkbar, so dass die Cu-O-Bindung auf der Unterseite dieses Films zum Trägermaterial hin ausgeprägt ist [69]. Darüber hinaus ist eine Kombination beider Modelle vorstellbar [71]. Oberhalb von 130 °C wird ausschließlich elementares Kupfer nachgewiesen, so dass von einer Umwandlung des dünnen Kupferfilms in kleine Kupferpartikel bei Temperaturen oberhalb von 130 °C ausgegangen werden kann [69]. Wird der Katalysator nicht höher als 300 °C erhitzt ist diese Umwandlung reversibel. Zwar erfolgt diese Veränderung des Katalysators unter verglichen mit dieser Arbeit gänzlich anderen Reaktionsbedingungen und bei niedrigeren Temperaturen, jedoch ist hiermit ein Hinweis auf die Veränderung von Cu/ZnO-Katalysatoren mit der Temperatur gegeben, die auch unter den Bedingungen der Hydrogenolyse von Glycerol erfolgen könnte.

Neben der Möglichkeit der Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen ist auch der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Adsorptionskonstanten der Reaktanden zu beachten. So könnte die Abnahme des

Umsatzes trotz steigender Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 200 °C und 210 °C auf ein Zusammenspiel zwischen der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstanten eines oder mehrerer Reaktanden, die von der Adsorptionsenthalpie bestimmt wird, und der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, die von der Aktivierungsenergie bestimmt wird, zurückzuführen sein.

Auch die Gruppen um Wang und Balaraju haben den Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz und die Selektivitäten an CuO/ZnO-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol untersucht. Während Balaraju et al. dabei bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C bzw. 160 °C ein Umsatz von unter 10 % erhielten, führte eine Erhöhung auf 200 °C zu einer deutlichen Umsatzsteigerung auf 37 %. Eine erneute Erhöhung der Temperatur auf 220 °C hat jedoch nur eine sehr geringe Umsatzzunahme auf 39 % zur Folge [25]. Diese Beobachtungen decken sich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen. Besonders die drastische Umsatzzunahme bei einer Temperaturerhöhung auf 200 °C und die nur geringe Umsatzzunahme, die bei einer Reaktionstemperaturerhöhung auf Werte über 200 °C von Balaraju berichtet wird, wird an dem Katalysator KL 1945 beobachtet. Mit Blick auf die Selektivität stellen Balaraju et al. eine Abnahme bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 200 °C fest. Diese Selektivitätsabnahme mit steigender Reaktionstemperatur ist ebenfalls an dem Katalysator KL 1945 zu erkennen. Auch Wang et al. beobachten ein von der Reaktionstemperatur abhängiges Maximum der Selektivität zu 1,2-Propandiol, jedoch wird von ihnen keine Verringerung der Umsatzzunahme auch bei Reaktionstemperaturen deutlich überhalb von 200 °C wie 220 °C und 240 °C erhalten [24]. Beispiele für eine Verringerung des Umsatzes mit steigender Reaktionstemperatur wie dies an dem Katalysator beobachtet wurde, der nach der Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, lassen sich in der Literatur jedoch nicht finden.

5.1.2.4.5 Recycling der CuO/ZnO-Katalysatoren

Die Präparation der Katalysatoren, die hinsichtlich ihrer Stabilität in der Hydrogenolyse untersucht werden, erfolgte über die Oxalat-Gel-Methode bzw. durch Cofällung. Zusätzlich wurde der industrielle Katalysator KL 1945 auf seine Stabilität hin untersucht. Die durch diese unterschiedlichen Präparationsmethoden erhaltenen CuO/ZnO-Katalysatoren werden nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol von dem Reaktionsgemisch abfiltriert, mit 1 L Wasser bei Raumtemperatur gewaschen, getrocknet und erneut eingesetzt.

In Tabelle 11 sind der Umsatz und die Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol aufgelistet, die jeweils an einem frischen und an einem erneut verwendeten CuO/ZnO-Katalysator erreicht werden.

Tabelle 11. Stabilität verschiedener Cu/ZnO-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol bzw. Glycerollösung, 3 g Katalysator, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

Katalysator	Präparationsmethode	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]
CuO/ZnO frisch ^a	Oxalat-Gel	46	90
Cu/ZnO erneut eingesetzt ^a	Oxalat-Gel	10	98
CuO/ZnO KL 1945 frisch ^a	-	52	78
Cu/ZnO KL 1945 erneut eingesetzt ^a	-	25	86
CuO/ZnO frisch ^b	Cofällung	55	82
Cu/ZnO erneut eingesetzt ^b	Cofällung	38	79

^a reines Glycerol

^b 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung

An allen Katalysatoren werden bei deren erneuten Verwendung deutlich niedrigere Umsätze erzielt. Besonders stark ausgeprägt ist diese Desaktivierung im Fall des Katalysators, der mit Hilfe der Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde. So ist an diesem Katalysator eine Abnahme des Umsatzes von 46 % im Fall eines frischen Katalysators auf 10 % an einem wieder verwendeten Katalysator zu beobachten. Verglichen hierzu ist an dem Katalysator, der mittels Cofällung präpariert wurde, eine höhere Stabilität zu erkennen. Dennoch deutet die Abnahme des Umsatzes von 55 % auf 38 % auch in diesem Fall deutlich auf eine Desaktivierung des Katalysators in der Hydrogenolyse von Glycerol hin.

Bei allen wieder verwendeten CuO/ZnO-Katalysatoren übt das erneute Verwenden und somit auch der Umsatzgrad keinen Einfluss auf die Selektivität zu 1,2-Propandiol aus. Unabhängig davon, ob frische oder bereits verwendete Katalysatoren eingesetzt werden, werden Werte zwischen 80 % und 90 % erzielt.

Auch in der Literatur lassen sich Beispiele für die Desaktivierung von Kupferkatalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol finden. So haben Meher et al. an einem CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysator eine Abnahme des Umsatzes von 48 % an einem frischen Katalysator auf 26 % im Recyclingversuch beobachtet [29]. Auch Montassier et al. konnten eine deutliche Verringerung des Umsatzes in der an einem Cu/C-Katalysator kontinuierlich durchgeführten

Hydrogenolyse von Glycerol mit zunehmender Reaktionsdauer erkennen. Als Gründe hierfür führten sie eine per XRD bestimmte Zunahme des mittleren Kupferkristallitdurchmessers sowie den Austrag der Aktivkomponente an. So konnte mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie Kupfer in der Reaktionslösung nachgewiesen werden [32].

Um einen möglichen Austrag von Kupfer aus dem Katalysator während der Hydrogenolyse von Glycerol zu untersuchen, werden die Massenanteile an Kupfer und Zink der CuO/ZnO-Katalysatoren, die durch Cofällung bzw. durch die Oxalat-Gel-Methode präpariert wurden, vor und nach der Reaktion per ICP-OES bestimmt (Tabelle 12).

Tabelle 12. Theoretische und per ICP-OES ermittelte Zusammensetzung von CuO/ZnO-Katalysatoren, die nach der Oxalat-Gel-Methode bzw. durch Cofällung präpariert wurden.

Element	Theoretischer Anteil [Ma.%]	Anteil laut ICP-OES [Ma.%]	Cu/Zn
Frischer CuO/ZnO-Katalysator (Oxalat-Gel-Methode)			
Cu	28,0	27,9	0,53
Zn	57,8	52,9	
Ausbaukatalysator (Oxalat-Gel-Methode)			
Cu	28,0	31,3	0,55
Zn	57,8	56,5	
Frischer CuO/ZnO-Katalysator (Cofällung)			
Cu	28,0	28,1	0,51
Zn	57,8	55,3	
Ausbaukatalysator (Cofällung)			
Cu	28,0	30,4	0,52
Zn	57,8	58,2	

Generell lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen und der experimentell bestimmten Zusammensetzung der Katalysatoren feststellen. Sowohl für den Katalysator, der durch die Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, als auch für den mittels Cofällung hergestellten Katalysator ist eine leichte Zunahme der Cu- und Zn-Anteile während der Reaktion zu beobachten. Da als einziges weiteres Element Sauerstoff in Form von Oxidionen im Katalysator vorhanden ist und diese nicht ausgetragen werden können, ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass sich geringe Mengen an Rückständen der Präparation wie evt. Kohlenstoffablagerungen in der Reaktionslösung lösen und somit die Cu- und Zn-Anteile im Katalysator scheinbar erhöht werden.

Wie anhand der Charakterisierung der CuO/ZnO-Katalysatoren mittels ICP-OES deutlich wird (Tabelle 12), kann der von Montassier beschriebene Austrag von Kupfer aus dem Katalysator [32] im Fall der in dieser Arbeit verwendeten CuO/ZnO-Katalysatoren nicht zur Erklärung der Desaktivierung der Katalysatoren herangezogen werden. So lässt sich nach der Reaktion keine Veränderung der Katalysatorzusammensetzung beobachten wie am konstanten Massenverhältnis von Cu zu Zn zu erkennen ist.

Um festzustellen, ob für die Desaktivierung der in dieser Arbeit verwendeten CuO/ZnO-Katalysatoren die von Montassier an einem Cu/C-Katalysator ebenfalls beobachtete Zunahme des mittleren Kupferkristallitdurchmessers [32] verantwortlich ist, wurde der Katalysator, der nach der Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, vor (Abbildung 19a) und nach der Reaktion (Abbildung 19b) mittels XRD charakterisiert.

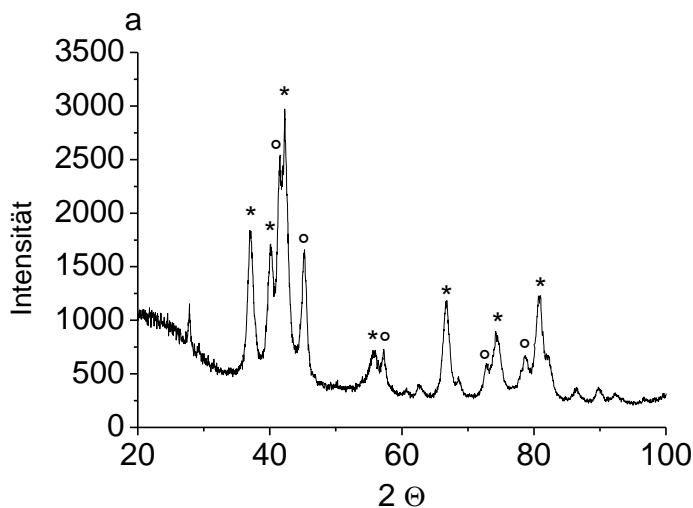


Abbildung 19a. Röntgendiffraktogramm des nach der Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators vor der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.

* ZnO, o CuO.

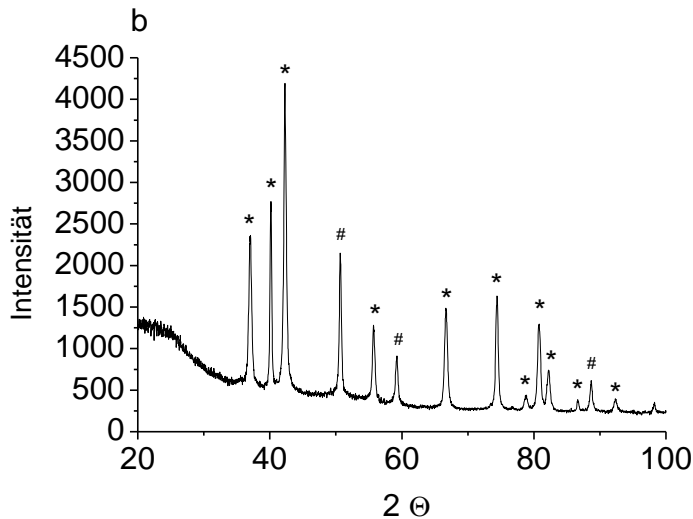


Abbildung 19b. Röntgendiffraktogramm des nach der Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators nach (b) der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.

* ZnO, # Cu.

Die Reflexe im XRD des Katalysators vor der Reaktion lassen sich CuO und ZnO zuordnen. Kupferoxid kristallisiert in der Raumgruppe C2/c und hat somit die Struktur des monoklinen Minerals Tenorit. Zinkoxid kristallisiert hexagonal im Wurzit-Typ. Durch diese beiden Kristallphasen sind alle Reflexe des Pulverdiffraktogramms charakterisiert.

Im Ausbaukatalysator hingegen lassen sich die Reflexe elementarem Kupfer zuordnen, so dass von einer in situ-Reduktion des Kupferoxids auszugehen ist. Neben dem kubischen Kupfer wird Zinkoxid in der Wurzit-Struktur gefunden, womit sämtliche Reflexe zugeordnet sind. Eine Phasenumwandlung während der Reaktion kann daher als Ursache für die Desaktivierung des Katalysators ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung kann die Größe der CuO-, ZnO- und Cu-Kristallite ermittelt werden (Tabelle 13).

Tabelle 13. Größe der CuO-, ZnO- und Cu-Kristallite des nach der Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators vor und nach der Hydrogenolyse von Glycerol.

Katalysator	d_{CuO} [nm]	d_{ZnO} [nm]	d_{Cu} [nm]
CuO/ZnO frisch	15	10	-
Cu/ZnO erneut eingesetzt ^a	-	40	40

^a Reaktionsbedingungen: 3g CuO/ZnO, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

Vor der Reaktion liegen Kupferoxidkristallite mit einem mittleren Durchmesser von 15 nm vor, der entsprechende Wert für die Zinkoxidkristallite beträgt 10 nm. Verglichen mit den Ergebnissen von Wang, der die mittlere Kristallitgrößen eines CuO/ZnO-Katalysators im Fall von Kupferoxid zu 10 nm und für Zinkoxid zu 19 nm bestimmt hat [24], ergeben sich somit für den frischen Katalysator vergleichbare Werte. Der Ausbaukatalysator hingegen weist mittlere Kupferkristallite von 40 nm auf (Tabelle 13). Auch der Durchmesser der Zinkoxidkristallite ist mit 40 nm nach der Reaktion deutlich angestiegen. Ein möglicher Grund für die Desaktivierung des Katalysators ist also in dem Wachstum der Kupfer- und Zinkoxidkristallite während der Hydrogenolyse von Glycerol zu suchen, da somit zum einen die aktive Oberfläche des Katalysators verringert wird. Zum anderen könnte im Fall einer Struktursensitivität der Hydrogenolyse von Glycerol die Aktivität eines größeren Kupferkristallits gegenüber der eines kleineren Kristallits verringert sein.

Um die Veränderung des Katalysators während der Reaktion näher zu untersuchen, wurden mit Hilfe eines Transmissions-Elektronenmikroskops Aufnahmen des frischen und des bereits eingesetzten Katalysators angefertigt (Abbildung 20).

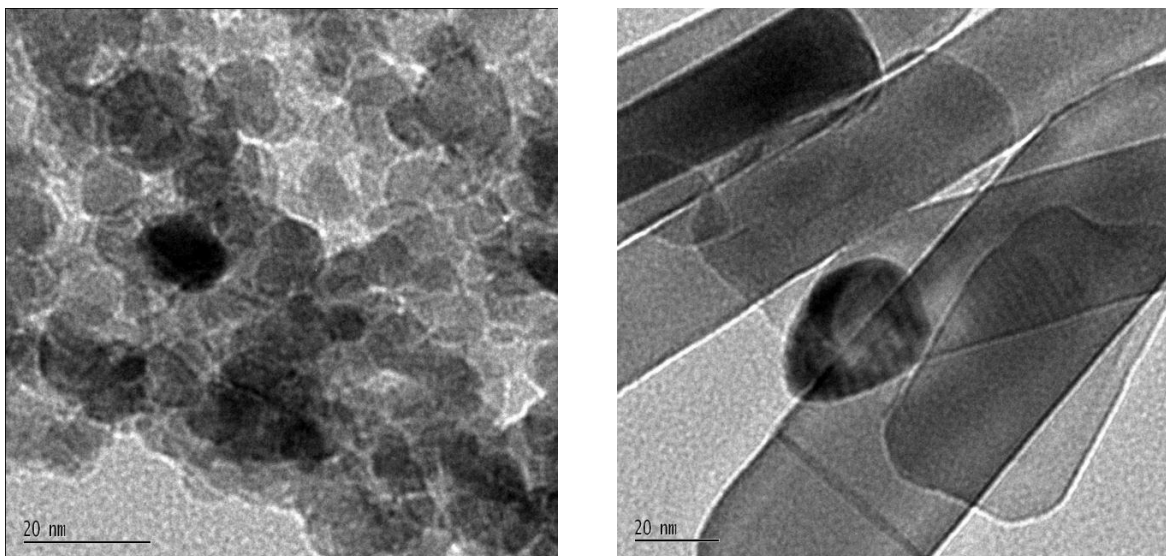


Abbildung 20. TEM-Aufnahme des per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators vor (links) und nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol (rechts).

Anhand der TEM-Aufnahmen wird eine starke Veränderung der Partikelmorphologie während der Reaktion deutlich. Während vor der Reaktion weitgehend sphärische Partikel mit einem Durchmesser von ca. 10 nm vorliegen, sind nach der Verwendung des Katalysators in

der Hydrogenolyse von Glycerol stäbchenförmige Partikel mit einer Länge von mehr als 100 nm sichtbar.

Da in den TEM-Aufnahmen aufgrund des niedrigen Kontrasts nicht zwischen Kupferoxid und Zinkoxid unterschieden werden kann, und somit keine quantitative Auswertung der Partikelgröße möglich ist, wurde N₂O-Chemisorption herangezogen, um die spezifische Kupferoberfläche vor und nach der Reaktion zu bestimmen. Neben dem CuO/ZnO-Katalysator, der über die Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, kommt diese Charakterisierungsmethode auch bei dem CuO/ZnO-Katalysator, dessen Präparation mittels Cofällung erfolgte, und bei dem industriellen CuO/ZnO-Katalysator KL 1945 zur Anwendung. Die spezifischen Kupferoberflächen dieser Katalysatoren vor und nach der Reaktion sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14. Mit Hilfe von N₂O-Chemisorption bestimmte spezifische Kupferoberflächen unterschiedlicher CuO/ZnO-Katalysatoren vor und nach der Hydrogenolyse von Glycerol. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol bzw. Glycerollösung, 3 g Katalysator, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

Katalysator	Versuchsanzahl	Präparationsmethode	O _{Cu} [m ² /g]
CuO/ZnO	0	Oxalat-Gel	30,1
Cu/ZnO	1	Oxalat-Gel	5,3
CuO/ZnO KL 1945	0	-	16,2
Cu/ZnO KL 1945	1	-	7,4
Cu/ZnO KL 1945	2	-	3,2
CuO/ZnO	0	Cofällung	21,7
Cu/ZnO ^a	1	Cofällung	15,8

^a 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung

Tabelle 14 macht deutlich, dass sich mit den gewählten Präparationsmethoden der Cofällung und der Oxalat-Gel-Methode Katalysatoren mit sehr hohen spezifischen Kupferoberflächen präparieren lassen. Besonders die spezifische Kupferoberfläche von 30,1 m²/g des Katalysators, der nach der Oxalat-Gel-Methode erhalten wurde, ist hierbei hervorzuheben. Diese hohen spezifischen Kupferoberflächen sind somit als Grund für die großen Raum-Zeit-Ausbeuten anzusehen, die sich an den CuO/ZnO-Katalysatoren erzielen lassen (Tabelle 8).

Gleichzeitig wird aus Tabelle 14 deutlich, dass während der Hydrogenolyse von Glycerol eine starke Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche stattfindet. Am stärksten fällt diese Abnahme im Fall des nach der Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators aus. Hiermit korrelierend wurde für diesen Katalysator auch die stärkste Desaktivierung beobachtet (Tabelle 11). Im Fall des Katalysators KL 1945 nimmt die Kupferoberfläche nach einmaligem Einsatz von 16,2 m²/g auf 7,4 m²/g ab. Nach dem Recyclingexperiment ist eine weitere Abnahme auf 3,2 m²/g zu verzeichnen, woraus sich schließen lässt, dass sich nach dem ersten Versuch keine stabile spezifische Kupferoberfläche eingestellt hat.

Als Hauptgrund für die Desaktivierung der CuO/ZnO-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol ist somit unabhängig von deren Präparationsmethode eine extreme Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche während der Reaktion anzusehen. Von Kupfer ist bekannt, dass dieses zum Sintern der Metallpartikel durch Oberflächentransportprozesse tendiert [45]. So neigen Cu/ZnO-Katalysatoren in der Methanolsynthese besonders oberhalb einer Reaktionstemperatur von 200 °C zu einer starken Desaktivierung, die sich auf die Verringerung der spezifischen Kupferoberfläche zurückführen lässt [48, 49].

5.1.2.4.6 Variation des Lösungsmittels

Um den bereits in Kapitel 5.1.2.1 diskutierten Einfluss des Wassers im Reaktionsgemisch näher zu untersuchen, wird die Hydrogenolyse von Glycerol an dem per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysator sowohl unter Verwendung einer 50 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung als auch mit einer 50 Ma.%igen Lösung von Glycerol in 1,2-Butandiol durchgeführt. Die Wahl für ein zu Wasser alternatives Lösungsmittel fällt dabei auf 1,2-Butandiol, da, um die Mischbarkeit mit Glycerol und möglichen Produkten zu gewährleisten, ein Alkohol favorisiert wird, dabei jedoch keine C₁- bis C₃-Spezies in Betracht gezogen wird, weil diese als mögliche Produkte auftreten könnten. Als ein C₄-Polyol mit vergleichsweise niedrigem Preis stellt 1,2-Butandiol somit die ideale Wahl dar. Um die Stabilität von 1,2-Butandiol unter den Reaktionsbedingungen beurteilen zu können, wurde dessen Konzentration per HPLC über den gesamten Reaktionsverlauf verfolgt. Es konnte ein Umsatz an 1,2-Butandiol von ca. 5 % ermittelt werden, so dass die Konzentration des Lösungsmittels als weitgehend konstant angesehen werden kann.

Die in Wasser und in 1,2-Butandiol erhaltenen Umsätze an Glycerol und Selektivitäten zu 1,2-Propandiol sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15. Umsatz und Selektivität zu 1,2-Propandiol an dem mittels Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysator in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Reaktionsbedingungen: 140 mL einer 50 Ma.%igen Lösung von Glycerol in Wasser bzw. 1,2-Butandiol, 3 g CuO/ZnO, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

Lösungsmittel	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]
Wasser	5	87
1,2-Butandiol	55	86

Während in 1,2-Butandiol ein verglichen mit dem Wert in reinem Glycerol von 46 % (Tabelle 11) etwas höherer Umsatz erreicht wird, was wohl mit einem niedrigeren Verhältnis von Glycerol zu Katalysatormasse begründet werden kann, ist in 50 Ma.%iger wässriger Glycerollösung ein Umsatz von nur 5 % zu verzeichnen. Somit wirkt sich die Gegenwart von Wasser extrem negativ auf den in der Hydrogenolyse von Glycerol zu erzielenden Umsatz aus (s. Kapitel 5.1.2.1). Um mögliche Gründe hierfür festzustellen, wird die Ausbauprobe sowohl des Katalysators, der in 50 Ma.%iger wässriger Glycerollösung verwendet wurde (Abbildung 21a), als auch des Katalysators, der in einer 50 Ma.%igen Glycerollösung in 1,2-Butandiol eingesetzt wurde (Abbildung 21b), röntgen-diffraktometrisch untersucht.

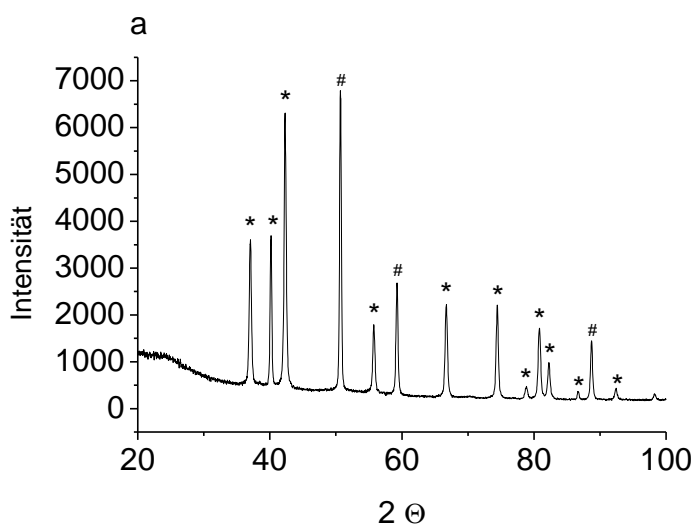


Abbildung 21a. Röntgendiffraktogramm des per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators nach der Verwendung in der Hydrogenolyse einer 50 Ma.%igen Glycerollösung in Wasser. * ZnO, # Cu.

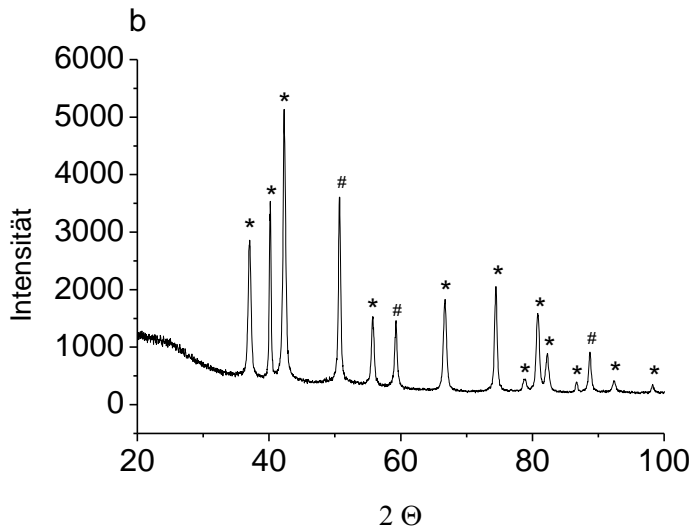


Abbildung 21b. Röntgendiffraktogramme des per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators nach der Verwendung in der Hydrogenolyse einer 50 Ma.%igen Glycerollösung in 1,2-Butandiol. * ZnO, # Cu.

Anhand der Röntgendiffraktogramme wird deutlich, dass - wie schon im Fall der Reaktion in reinem Glycerol (Abbildung 19) - Kupferoxid unter den Reaktionsbedingungen sowohl unter Verwendung von Wasser als auch von 1,2-Butandiol als Lösungsmittel zu elementarem Kupfer reduziert wurde, sich darüber hinaus jedoch keine Veränderungen der Kristallphasen erkennen lassen.

Aus den Röntgendiffraktogrammen wurden die mittleren Kristallitdurchmesser nach der Scherrer-Formel berechnet und zusammen mit der per N₂O-Chemisorption bestimmten spezifischen Kupferoberfläche in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16. Per N₂O-Chemisorption ermittelte spezifische Kupferoberflächen sowie röntgendiffraktometrisch bestimmte mittlere Kristallitdurchmesser des per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol mit Wasser bzw. 1,2-Butandiol als Lösungsmittel.

Lösungsmittel	d _{ZnO} [nm]	d _{Cu} [nm]	O _{Cu} [m ² /g]
Wasser	40	80	2,7
1,2-Butandiol	40	40	4,2

Verglichen mit den Werten von 15 nm für CuO-Kristallite bzw. 10 nm für ZnO-Kristallite, die per XRD für den mittels Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysator vor der Reaktion ermittelt wurden (Tabelle 13), ist - wie auch schon für die Hydrogenolyse von Glycerol in reinem Glycerol beobachtet - eine erhebliche Zunahme der mittleren Kristallitdurchmesser nach der Reaktion zu erkennen. Während sich diese Zunahme auf 40 nm im Fall der ZnO-Kristallite als vom Lösungsmittel unanhängig erweist, ist bei dem Einsatz von Wasser als Lösungsmittel verglichen mit 1,2-Butandiol das Wachstum der Cu-Kristallite während der Reaktion deutlich stärker ausgeprägt. Auch die Ergebnisse der N₂O-Chemisorption bestätigen dies. So nimmt die spezifische Kupferoberfläche von 30,1 m²/g vor der Reaktion stark auf 2,7 m²/g im Fall von Wasser als Lösungsmittel bzw. auf 4,2 m²/g für 1,2-Butandiol ab. Somit ist die Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche in der Gegenwart von Wasser stärker ausgeprägt, so dass dies den Grund für die niedrige Aktivität im Fall der 50 Ma.%igen Glycerollösung darstellen könnte. Zwar verringert sich die spezifische Kupferoberfläche auch unter Verwendung von 1,2-Butandiol als Lösungsmittel drastisch, doch muss hierbei berücksichtigt werden, dass bei einem Glycerolumsatz von 55 % ca. 10 g Wasser als unvermeidliches Koppelprodukt gebildet werden, so dass dieses Wasser zur Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche beitragen könnte. Findet durch die Gegenwart von Wasser eine Verringerung der spezifischen Kupferoberfläche von CuO/ZnO-Katalysatoren statt, so ist aufgrund der Bildung von Wasser als Koppelprodukt der Hydrogenolyse von Glycerol eine Desaktivierung von CuO/ZnO-Katalysatoren während dieser Reaktion unvermeidlich.

In letzter Zeit lassen sich in der Literatur Hinweise finden, die den Einfluss von Wasser auf die Desaktivierung von CuO/ZnO-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol bestätigen. So kann durch die kontinuierliche Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserstoffstroms die Desaktivierung des Katalysators verhindert werden [34].

Auch in der Literatur zur Methanolsynthese an Cu/ZnO-Katalysatoren ist der negative Einfluss von Wasser, welches unter den Reaktionsbedingungen aus Synthesegas durch die Wassergas-Shift-Reaktion gebildet wird, bekannt. So haben Saito et al. eine deutliche Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit von Methanol mit steigendem Wasserpartialdruck beobachtet [56]. Per XRD haben Wu et al. ein starkes Wachstum der Kupferkristallite eines Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃-Katalysators während der Methanolsynthese unter Verwendung eines CO₂-reichen Eduktstromes [70] nachgewiesen. Wird hingegen derselbe Katalysator zur Methanolsynthese mit einem CO-reichen Eduktstrom eingesetzt, so ist nahezu kein Wachstum

der Kupferkristallite zu beobachten. Da im Fall eines CO_2 -reichen Eduktstroms vermehrt Wasser durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion gebildet wird, gehen Wu et al. davon aus, dass Wasser bei dem Wachstum der Kupferkristallite während der Reaktion eine bedeutende Rolle spielt. Durch den Zusatz von Wasserdampf zum Eduktstrom, wodurch die Desaktivierung beschleunigt wurde, konnte der destabilisierende Einfluss von Wasser bestätigt werden [70].

5.1.2.5 CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysatoren

Der promotierende Effekt von Metalloxiden im Hinblick auf die Stabilität von CuO/ZnO-Katalysatoren in der Synthese von Methanol aus Synthesegas ist, wie bereits in Kapitel 2.4 diskutiert, in der Literatur schon länger bekannt [52 – 56]. Im Zentrum der nachfolgenden Arbeiten steht daher die Fragestellung, ob sich dieser Ansatz auch auf die Hydrogenolyse von Glycerol übertragen und sich somit die Desaktivierung der CuO/ZnO-Katalysatoren in der Gegenwart von Wasser möglicherweise verhindern lässt. Besonders Galliumoxid, dessen stabilisierende Eigenschaften auf CuO/ZnO-Katalysatoren in der Methanolsynthese bereits nachgewiesen sind [53 – 55], scheint hierbei die Anforderungen an eine Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase zu erfüllen. So gilt Galliumoxid als wasserunlöslich, so dass die Gefahr des Austrags aus dem Katalysator minimiert werden kann. Weiterhin können mit Blick auf die Präparation des Katalysators durch Cofällung die dabei anfallenden Galliumspezies schon bei vergleichsweise geringen Temperaturen in Galliumoxid überführt [53] werden, so dass im Kalzinierungsschritt das Sintern des Kupfers bei erhöhten Temperaturen zu vermeiden sein müsste.

Bei der Präparation der CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysatoren wurde ein molares Verhältnis von Kupfer zu Zink von 0,5 gewählt, welches bei reinen CuO/ZnO-Katalysatoren zur höchsten katalytischen Aktivität führte.

5.1.2.5.1 Katalytische Aktivität in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen

Zur Bestimmung der Reaktionsbedingungen unter denen die höchste Raum-Zeit-Ausbeute an dem Katalysator CuO/ZnO/Ga₂O₃ erhalten werden kann, wurde die anfänglichen Glycerolkonzentration, die Reaktionszeit sowie der Katalysatormasse variiert.

In Tabelle 17 sind der Umsatz sowie die Selektivität zu 1,2-Propandiol und die Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit dieser Parameter aufgeführt.

Tabelle 17. Umsatz und Selektivität zu 1,2-Propandiol sowie Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol an einem CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator in Abhängigkeit der anfänglichen Glycerolkonzentration sowie der Katalysatormasse. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol bzw. wässrige Glycerollösung, 2,8 – 7 g Katalysator, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

c _{0,Gly} [Ma.%]	m _{Kat} [g]	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
50	3	36	85	4,8
100	3	60	81	14,1
100 ^a	2,8	78	80	19,5
100 ^b	7	99	80	13,5
100 ^c	2,8	89	81	22,5
90 ^a	2,8	96	82	22,1

^a Katalysator wurde vor der Reaktion reduziert. ^b Reaktionszeit = 5,5 h. ^c Katalysator wird erneut zur Hydrogenolyse von Glycerol eingesetzt.

Mit Blick auf die in Tabelle 17 aufgeführten Selektivitäten hinsichtlich 1,2-Propandiol lässt sich feststellen, dass diese unabhängig von den Reaktionsbedingungen und dem erzielten Umsatz einen Wert zwischen 80 % und 85 % annehmen. Im Gegensatz hierzu üben die Reaktionsbedingungen einen starken Einfluss auf die Ausbeute an 1,2-Propandiol aus. So lassen sich abhängig von der anfänglichen Glycerolkonzentration und der Katalysatorvorbehandlung an dem Katalysator CuO/ZnO/Ga₂O₃ extrem hohe Raum-Zeit-Ausbeuten von bis zu 22 g_{1,2-PDO}/(g_{Cu}·h) erzielen.

Unter Verwendung einer 50 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung wird an dem Katalysator CuO/ZnO/Ga₂O₃ nach einer Reaktionszeit von 7 h ein Umsatz von 36 % erhalten. Im Vergleich mit den Ergebnissen an CuO/ZnO-Katalysatoren in wässrigen Glycerollösungen stellt dies einen relativ hohen Wert dar. So wurde an dem CuO/ZnO-Katalysator, der nach der Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, bei Einsatz einer 50 Ma.%igen Glycerollösung lediglich ein Umsatz von 5 % erzielt (Tabelle 15). Auch unter Berücksichtigung der mit 200 °C um 20 °C niedrigeren Reaktionstemperatur im Fall des CuO/ZnO-Katalysators ist somit von einem promotierenden Effekt des Galliumoxids auszugehen.

Wird anstelle einer 50 Ma.%igen Glycerollösung reines Glycerol zur Umsetzung an dem Katalysator $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ verwendet, so kann trotz des gesteigerten Verhältnisses von Glycerol- zu Katalysatormasse ein erheblich höherer Umsatz von 64 % erzielt werden. Somit ist auch an dem Katalysator $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ein inhibierender Einfluss von Wasser mit Blick auf die Katalysatoraktivität festzustellen. Diese könnte auf eine durch die niedrigere Glycerolkonzentration verminderte Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen sein.

Anhand des zeitlichen Umsatzverlaufs ist in Abbildung 22 der Einfluss der Reduktion des $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Katalysators vor der Reaktion bzw. des Katalysatorrecyclings sowie der anfänglichen Glycerolkonzentration dargestellt.

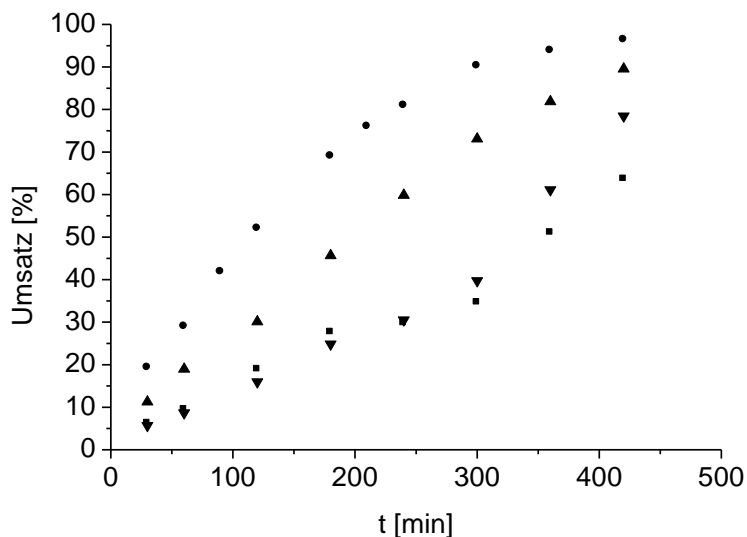


Abbildung 22. Vergleich der zeitlichen Umsatzverläufe an einem $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Katalysator (■), einem reduzierten $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Katalysator (▼) und einem erneut eingesetzten $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Katalysator in reinem Glycerol (▲) sowie einem $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Katalysator (●) in 90 Ma.%iger Glycerollösung. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol bzw. 90 Ma.%ige Glycerollösung, 2,8 – 3 g Katalysator, 220 °C, 50 bar H_2 , 7 h.

In Bezug auf den zeitlichen Umsatzverlauf an dem Katalysator $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ist bei der Reaktion in reinem Glycerol eine Besonderheit zu beobachten (Abbildung 22). So ist bei einer Reaktionszeit von 5 h eine deutliche Steigerung in der Umsatzzunahme zu erkennen. Dies könnte auf eine Veränderung des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen hindeuten. Wird der Katalysator nach der Reaktion vom Reaktionsgemisch getrennt, gewaschen,

getrocknet und erneut eingesetzt, so ist eine Steigerung der Aktivität gegenüber dem Versuch mit frischem Katalysator zu erkennen (Abbildung 22), so dass sich die Vermutung der Veränderung des Katalysators während der Reaktion zu bestätigen scheint. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass bei dem Recyclingversuch keine sprunghafte Zunahme der Umsatzsteigerung zu beobachten ist.

Ein möglicher Grund für die veränderte Aktivität des Katalysators während der Reaktion könnte in der Reduktion des Katalysators unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu suchen sein, die erst nach einer bestimmten Zeit abgeschlossen sein könnte. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde der Katalysator vor der Reaktion in einem Wasserstoffstrom reduziert. Zwar führt diese Vorbehandlung zu einer moderaten Steigerung des Umsatzes, jedoch ist auch an diesem Katalysator ein sprunghafter Anstieg der Umsatzzunahme zu beobachten (Abbildung 22). Somit kann der ungewöhnliche zeitliche Umsatzverlauf nicht ausschließlich auf eine Reduktion des Katalysators während der Reaktion zurückzuführen sein. Da die Reduktion des Katalysators vor der Reaktion jedoch mit einer Erhöhung des Umsatzes gegenüber eines nicht vorreduzierten $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Katalysators verbunden ist, wird diese Vorbehandlung auch bei den nachfolgend verwendeten $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren angewandt.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Umsatzsteigerung im Reaktionsverlauf könnte in einer Veränderung des Katalysators unter dem Einfluss des während der Reaktion als Koppelprodukt anfallenden Wasser liegen. Dieser Effekt müsste dann allerdings den inhibierenden Einfluss des Wassers, der an dem Katalysator $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ beobachtet wird, überwiegen. Eine Durchführung der Reaktion mit 90 Ma.%iger wässriger Glycerollösung als Edukt, was ungefähr der Wassermenge im Reaktionsgemisch bei den Versuchen in reinem Glycerol zum Zeitpunkt der erhöhten Umsatzzunahme entspricht, an einem zuvor in einem Wasserstoffstrom reduzierten $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Katalysator bestätigt diese Vermutung (Abbildung 22). So wird nicht nur ein nahezu vollständiger Umsatz und somit eine weitere Erhöhung der Aktivität erhalten, sondern es lässt sich auch keine Steigerung der Umsatzzunahme im Reaktionsverlauf beobachten.

In Abbildung 23 ist der zeitliche Verlauf des Umsatzes an 7 g des zuvor nicht reduzierten Katalysators CuO/ZnO/Ga₂O₃ dargestellt.

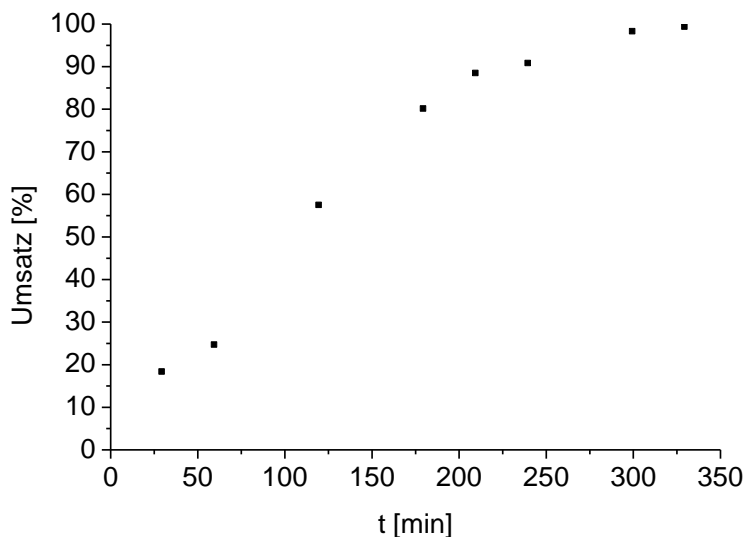


Abbildung 23. Zeitlicher Umsatzverlauf an dem Katalysator CuO/ZnO/Ga₂O₃ bei erhöhtem Glycerol/Katalysator-Verhältnis. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol, 7 g Katalysator, 220 °C, 50 bar H₂.

Abbildung 23 liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass Wasser neben einem inhibierenden Effekt zur Erhöhung der Umsatzzunahme beiträgt und somit zwei gegenläufige Einflüsse der Bildung von Wasser als Koppelprodukt auf die Katalysatoraktivität zu beobachten sind. So ist in diesem Fall keine Steigerung der Umsatzzunahme während der Reaktion zu beobachten. Eine mögliche Erklärung dafür könnte darin bestehen, dass durch die Verwendung dieser vergleichsweise hohen Katalysatormasse die Bildung von Wasser als Koppelprodukt so schnell erfolgt, dass die Erhöhung der Aktivität bereits innerhalb der ersten halben Stunde der Reaktion abläuft, innerhalb derer keine Umsatzbestimmung durchgeführt wurde.

Stellt Wasser den entscheidenden Faktor für die Aktivitätssteigerung dar, so müssen mögliche Auswirkungen der Gegenwart von Wasser auf den Katalysator näher beleuchtet werden. So könnte Wasser zum Entfernen eines aus der Präparation stammenden Katalysatorgiftes vom Katalysator selbst dienen. Daher wurde der Katalysator nach dem Kalzinierungsschritt zusätzlich zum Waschvorgang nach der Fällung mit insgesamt 1,5 L Wasser gewaschen und anschließend in der Hydrogenolyse von reinem Glycerol eingesetzt.

Der zeitliche Umsatzverlauf an diesem Katalysator zusammen mit dem Verlauf eines ungewaschenen Katalysators ist in Abbildung 24 dargestellt.

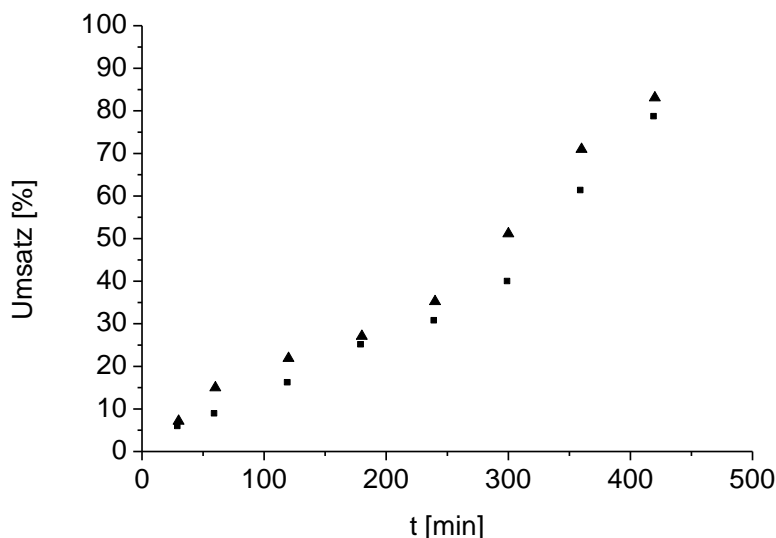


Abbildung 24. Zeitlicher Umsatzverlauf an einem ungewaschenen (■) und einem gewaschenen (▲) Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol, 2,8 g Katalysator, 220 °C, 50 bar H₂.

Wie anhand von Abbildung 24 deutlich wird, beeinflusst das Waschen des Katalysators vor dessen Verwendung in der Hydrogenolyse von reinem Glycerol den zeitlichen Umsatzverlauf nur geringfügig. Tendenziell werden an dem gewaschenen Katalysator leicht höhere Umsätze erhalten, jedoch ist der Effekt der Aktivitätssteigerung im Verlauf der Reaktion sowohl an dem ungewaschenen als auch an dem gewaschenen Katalysator deutlich zu erkennen. Möglicherweise sind auf dem Katalysator somit Rückstände der Präparation vorhanden, die sich durch Waschen bei RT nur unzureichend entfernen lassen, unter den drastischen Reaktionsbedingungen von 220 °C für 7 h jedoch stärker entfernt werden können. So werden mittels XPS verschiedenste Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche des CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators nachgewiesen werden, die wahrscheinlich Rückstände der durch den Kalzinierungsschritt in die Oxide überführten Carbonate darstellen. Neben Kohlenwasserstoffen, amorphen Kohlenstoff und Graphit können auch oxidierte Kohlenstoffspezies detektiert werden, wobei der per XPS bestimmte Anteil an nicht oxidierten Kohlenstoffspezies durch die Verwendung des Katalysators in der Reaktion deutlich abnimmt, während gleichzeitig der Anteil an ZnO an der Katalysatoroberfläche erhöht wird. Somit könnte dieses Entfernen von Kohlenstoff von der Katalysatoroberfläche durch Wasser,

welches während der Reaktion als Koppelprodukt gebildet wird, die ungewöhnliche Steigerung der Umsatzzunahme erklären. Hierbei reichen vergleichsweise geringe Mengen an Wasser aus um die Katalysatoraktivität zu erhöhen, so dass der inhibierende Einfluss von Wasser überlagert wird.

Einfluss der Reaktionstemperatur

Anhand von Tabelle 18 wird der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz und die Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol verdeutlicht.

Tabelle 18. Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz und die Selektivität zu 1,2-Propandiol sowie die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol an einem Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 177 g 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 2,8 g Katalysator, 50 bar H₂, 7 h.

T [°C]	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
200	43	88	10,6
220	96	82	22,1

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 200 °C auf 220 °C hat eine starke Zunahme des Umsatzes von 43 % auf 96 % zur Folge. Da sich die Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol als von der Reaktionstemperatur und damit dem Umsatz unabhängig zeigt, ist mit der Verdoppelung des Umsatzes eine Verdoppelung der Raum-Zeit-Ausbeute zu beobachten. Somit ist im Vergleich zu den galliumfreien Katalysatoren eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Umsatzes zu beobachten, da sich sowohl an dem CuO/ZnO-Katalysator KL 1945 als auch an dem CuO/ZnO-Katalysator, der mittels der Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 200 °C auf 230 °C (Abbildung 16) bzw. 225 °C (Abbildung 17) eine geringere Umsatzsteigerung zur Folge hatte.

5.1.2.5.2 Stabilität des Katalysators Cu/ZnO/Ga₂O₃

Ob sich durch den Zusatz von Ga₂O₃ die Stabilität eines CuO/ZnO-Katalysators gegenüber Wasser erhöhen lässt, soll durch ein Recyclingexperiment überprüft werden. Als Reaktionstemperatur wurden hierbei analog zu den Recyclingexperimenten an CuO/ZnO-Katalysatoren

200 °C gewählt. In Tabelle 19 sind der Umsatz, die Selektivität zu 1,2-Propandiol sowie die Raum-Zeit-Ausbeute an einem frischen und einem erneut eingesetzten Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator gegenübergestellt.

Tabelle 19. Recycling des Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators. Reaktionsbedingungen: 177 g 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 2,8 g Katalysator, 50 bar H₂, 200 °C, 7 h.

Katalysator	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
frisch	43	88	10,6
recycelt	41	84	9,7

Wie aus Tabelle 19 deutlich wird, ist an dem Katalysator Cu/ZnO/Ga₂O₃ im Gegensatz zu einem CuO/ZnO-Katalysator keine Abnahme der Aktivität im Recyclingexperiment zu beobachten. Auch die Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol wird durch das erneute Verwenden des Katalysators nicht beeinflusst. Da jedoch ein einmaliges Recycling des Katalysators keine Schlüsse über dessen Langzeitstabilität zulässt, werden mehrere aufeinander folgende Versuche mit demselben Katalysator durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Umsätze und Selektivitäten sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20. Langzeitstabilität des Katalysators Cu/ZnO/Ga₂O₃. Reaktionsbedingungen: 0,3 g Katalysator, 8 g 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 50 bar H₂, 200 °C, 5 h.

Versuchsnummer	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	RZA [g _{1,2-PDO} /(g _{Cu} ·h)]
1	57	80	7,4
2	53	82	7,1
3	57	83	7,8
4	52	85	7,3

Ein Vergleich der Raum-Zeit-Ausbeuten an 1,2-Propandiol macht deutlich, dass auch ein viermaliges Verwenden des Katalysators Cu/ZnO/Ga₂O₃ in der Hydrogenolyse einer 90 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung keine Desaktivierung zur Folge hat.

Mögliche Gründe für den stabilisierenden Einfluss von Ga₂O₃ auf CuO/ZnO-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol werden nachfolgend diskutiert.

Ga₂O₃ als Promotor

Zur Untersuchung der stabilisierenden Eigenschaften von Ga₂O₃ wird im Folgenden ein Vergleich zwischen den Umsätzen, die an einem CuO/ZnO-Katalysator bzw. einem CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator unter identischen Reaktionsbedingungen erhalten werden, vorgenommen. Hierbei wurden beide Katalysatoren durch Cofällung präpariert. In Abbildung 25 ist eine Auftragung des Umsatzes an Glycerol mit der Reaktionszeit an einem CuO/ZnO- und einem CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator vorgenommen. Als Edukt diente eine 90 Ma.%ige Glycerollösung.

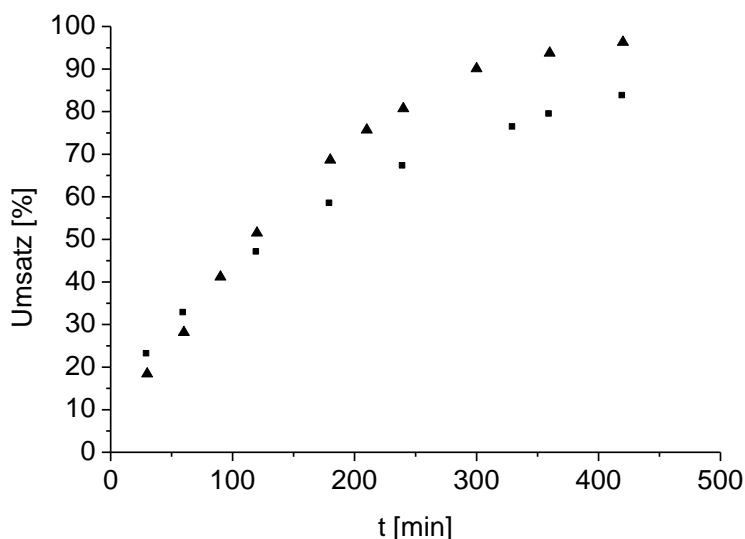


Abbildung 25. Vergleich der zeitlichen Umsatzverläufe an einem CuO/ZnO/Ga₂O₃- (▲) und einem CuO/ZnO-Katalysator (■) in einer 90 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung. Reaktionsbedingungen: 2,8 g Katalysator, 177 g 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

Zu Beginn der Reaktion werden an dem Katalysator CuO/ZnO und an dem Katalysator CuO/ZnO/Ga₂O₃ vergleichbare Umsätze erzielt. Im weiteren Reaktionsverlauf flacht der zeitliche Umsatzverlauf an dem CuO/ZnO-Katalysator jedoch verglichen mit dem galliumhaltigen Katalysator stärker ab. So wird an dem CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator mit 96 % gegenüber 84 % an dem CuO/ZnO-Katalysator nach einer Reaktionszeit von 7 h ein höherer Umsatz erzielt.

Aufgrund des negativen Einflusses von Wasser auf die Stabilität von CuO/ZnO-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol sollte der Aktivitätsunterschied zwischen einem galliumfreien und einem galliumhaltigen Katalysator unter der Verwendung von stärker verdünnten anfänglichen Glycerollösungen deutlicher ausgeprägt sein. Daher wurde sowohl ein Cu/ZnO-Katalysator als auch ein Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator zur Hydrogenolyse einer 50 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung eingesetzt (Abbildung 26).

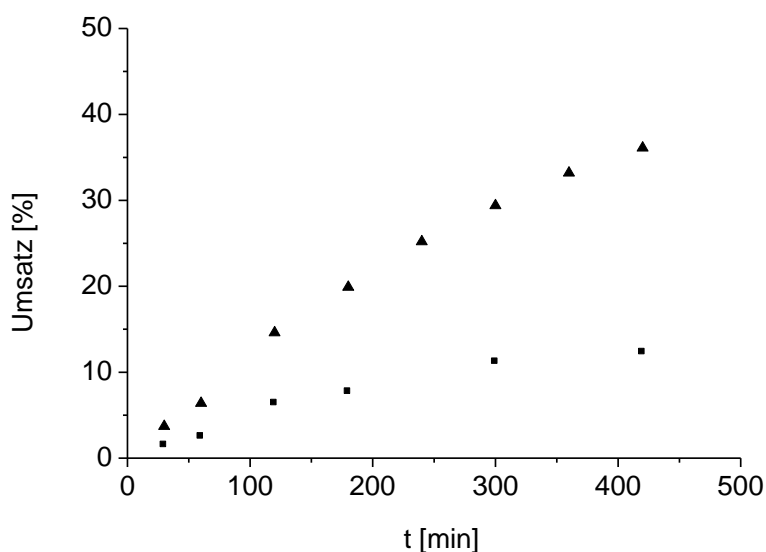


Abbildung 26. Vergleich der zeitlichen Umsatzverläufe an einem Cu/ZnO/Ga₂O₃- (▲) und einem Cu/ZnO-Katalysator (■) in einer 50 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung. Reaktionsbedingungen: 2,8 g Katalysator, 177 g 50 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

Anhand von Abbildung 26 lässt sich der stabilisierende Einfluss von Galliumoxid auf den Cu/ZnO-Katalysator deutlich erkennen. So werden zu Beginn der Reaktion an dem Cu/ZnO-Katalysator und dem Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator vergleichbare Umsätze an Glycerol erzielt. Mit zunehmender Reaktionszeit flacht die Umsatzkurve im Fall des Katalysators Cu/ZnO jedoch deutlich stärker ab als dies für den Katalysator Cu/ZnO/Ga₂O₃ der Fall ist. Somit weist der Katalysator Cu/ZnO/Ga₂O₃ auch unter Verwendung relativ stark verdünnter Glycerollösungen eine vergleichsweise hohe Aktivität auf.

5.1.2.5.3 Charakterisierung des Katalysators CuO/ZnO/Ga₂O₃

Um die Rolle des Ga₂O₃ mit Blick auf dessen stabilisierenden Einfluss näher zu untersuchen, wurde der CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator mittels TPR, ICP-OES, XPS, REM, EDX und XRD charakterisiert.

Charakterisierung der Katalysatoren CuO/ZnO/Ga₂O₃ und CuO/ZnO mittels TPR

Zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens der Katalysatoren CuO/ZnO (Abbildung 27a) und CuO/ZnO/Ga₂O₃ (Abbildung 27b) wurden diese einer TPR unterzogen.

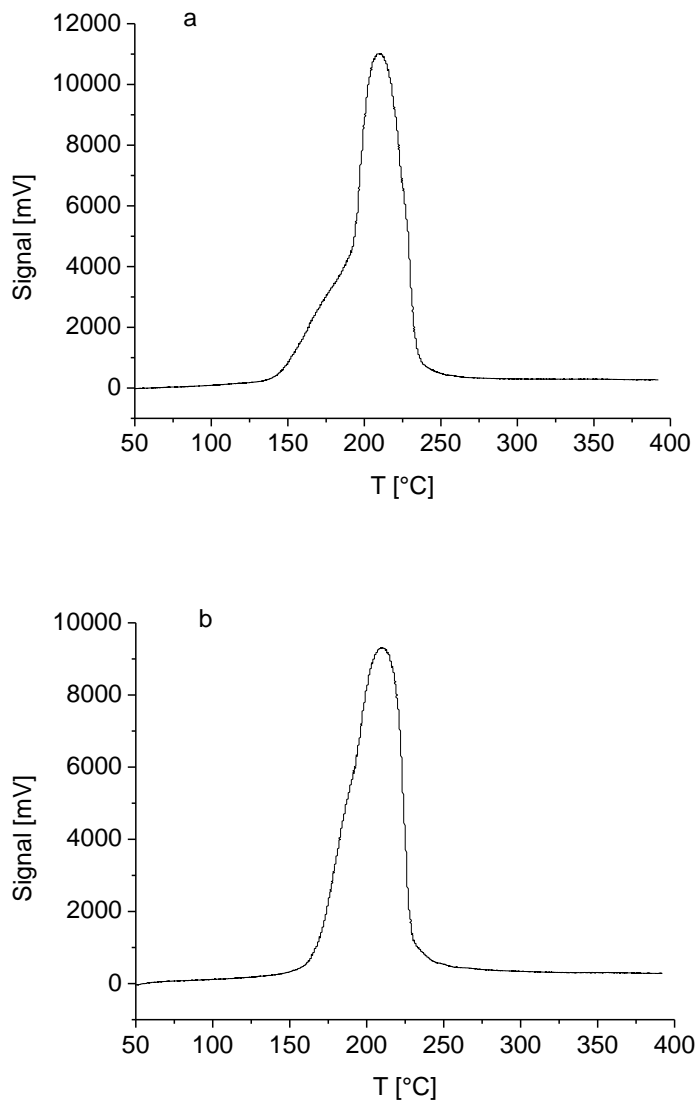


Abbildung 27. TPR eines durch Cofällung präparierten CuO/ZnO-Katalysators (a) bzw. CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators (b). Bedingungen: 20 mL/min eines Stroms von 5 % H₂ in Ar, 5 °C/min, m(Katalysator) = 0,8 g.

In der TPR des CuO/ZnO-Katalysators ist ein Peak mit dem Maximum bei einer Reduktionstemperatur von 210 °C zu erkennen, wobei eine ausgeprägte Schulter bei niedrigeren Reduktionstemperaturen im Bereich von 150 – 190 °C zu beobachten ist.

Die TPR des CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators weist ebenfalls einen Peak mit einem Maximum bei 210 °C auf. Die Schulter bei niedrigeren Reduktionstemperaturen ist in diesem Fall jedoch deutlich schwächer ausgeprägt.

Fierro et al. [73] haben das Reduktionsverhalten von CuO/ZnO-Katalysatoren, deren Zusammensetzung systematisch variiert wurde, untersucht. Für einen CuO/ZnO-Katalysator mit einem Verhältnis von Kupfer zu Zinkoxid von 30 zu 70, welches ungefähr der Zusammensetzung des in dieser Arbeit untersuchten Katalysators entspricht, wurde von Fierro ein mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbares TPR-Profil, bestehend aus einem Peak mit einer Schulter bei niedrigeren Temperaturen, erhalten. Lediglich das Maximum des Peaks liegt mit 200 °C gegenüber dem Peakmaximum des in dieser Arbeit untersuchten CuO/ZnO-Katalysators etwas niedriger. Nach Fierro kann der Hauptpeak der Reduktion eher isoliertem CuO zugeordnet werden, während CuO, welches in engem Kontakt zur ZnO-Oberfläche steht, für die Schulter verantwortlich ist, da dessen Reduktion durch die elektronische Wechselwirkung mit ZnO erleichtert wird [73]. Übertragen auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, könnte also der Schluss gezogen werden, dass durch die Gegenwart von Ga₂O₃ die Wechselwirkung zwischen CuO und ZnO geschwächt wird und daher die Schulter bei niedrigeren Reduktionstemperaturen im Fall des Katalysators CuO/ZnO/Ga₂O₃ schwächer ausgeprägt ist. Darüber hinaus ist auch denkbar, dass die Schulter bei einer niedrigeren Reduktionstemperatur der Reduktion von CuO zu Cu₂O zugeordnet werden kann, während bei höheren Temperaturen die Reduktion von Cu₂O zu elementarem Kupfer erfolgt [25]. Somit würde in der Gegenwart von Ga₂O₃ die Reduktion von CuO zu Cu₂O erst bei höheren Reduktionstemperaturen ablaufen und daher der entsprechende Peak mit dem der Reduktion von Cu₂O zu elementarem Kupfer stärker überlagern, so dass die Schulter im Fall des Katalysators CuO/ZnO/Ga₂O₃ schwächer ausgeprägt ist.

Zur quantitativen Auswertung der Ergebnisse der TPR des CuO/ZnO-Katalysators und des CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators wird aus dem Anteil an Kupferoxid der Katalysatoren und der eingewogenen Katalysatormasse unter der Annahme, dass vor der Reduktion ausschließlich CuO vorliegt, die erwartete Stoffmenge an umgesetzten Wasserstoff $n_{\text{erw,H}_2}$ berechnet. Diesem Wert wird die experimentell bestimmte Stoffmenge an umgesetzten Wasserstoff $n_{\text{exp,H}_2}$ gegenüber gestellt und aus dem Quotient dieser beiden Werte der Reduktionsgrad berechnet. Zusätzlich wird die Temperatur am Maximum des Reduktionspeaks T_{max} bestimmt.

Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21. Temperatur am Maximum des Reduktionspeaks T_{\max} , erwartete und experimentell bestimmte Stoffmenge an umgesetzten Wasserstoff sowie Reduktionsgrad der Katalysatoren CuO/ZnO und CuO/ZnO/Ga₂O₃.

Katalysator	T_{\max} [°C]	$n_{\text{erw,H}_2}$ [mmol]	$n_{\text{exp,H}_2}$ [mmol]	Reduktionsgrad [%]
CuO/ZnO	211	0,330	0,273	83
CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃	210	0,282	0,242	86

Sowohl für den CuO/ZnO-Katalysator als auch für den CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator liegt die experimentell bestimmte Stoffmenge an umgesetzten Wasserstoff unter der zu erwartenden (Tabelle 21). Dies spricht entweder dafür, dass nicht alles CuO zu metallischem Kupfer reduziert wurde oder dass vor der Reaktion nicht nur CuO sondern auch Cu₂O im Katalysator vorlag. Auffällig ist, dass der Reduktionsgrad mit ca. 85 % für beide Katalysatoren einen vergleichbaren Wert annimmt.

Charakterisierung des Katalysators CuO/ZnO/Ga₂O₃ per ICP-OES

Analog zum Katalysatorsystem CuO/ZnO wurde auch für den Katalysator CuO/ZnO/Ga₂O₃ der Gehalt an den enthaltenen Metallen vor und nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrogenolyse von Glycerol mittels ICP-OES bestimmt (Tabelle 22).

Tabelle 22. Theoretische und per ICP-OES ermittelte Zusammensetzung des Katalysators CuO/ZnO/Ga₂O₃ vor und nach dessen Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.

CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃ (frisch)				
Element	Theoretischer Anteil [Ma.%]	Anteil laut ICP-OES [Ma.%]	Cu/Zn	Cu/Ga
Cu	24,0	24,3	0,51	1,62
Zn	47,4	47,6		
Ga	12,6	15,0		
CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃ (Ausbaukatalysator)				
Element	Theoretischer Anteil [Ma.%]	Anteil laut ICP-OES [Ma.%]	Cu/Zn	Cu/Ga
Cu	24,0	24,7	0,54	1,64
Zn	47,4	45,3		
Ga	12,6	15,1		

Im Fall des frischen Katalysators ist wie auch schon für die CuO/ZnO-Katalysatoren eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den per ICP-OES bestimmten Metallgehalten festzustellen. Auch das angestrebte theoretische Verhältnis der Massen von Kupfer und Zink von 0,5 ließ sich mit der gewählten Methode der Cofällung sehr gut einstellen. Das theoretische Verhältnis der Massen von Kupfer zu Gallium von 1,90 hingegen konnte nach den Ergebnissen der ICP-OES-Messungen nicht ganz erreicht werden. Somit ist der Anteil an Gallium im Katalysator höher als dies theoretisch der Fall sein sollte. Nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrogenolyse von Glycerol ist nahezu keine Veränderung der Anteile der einzelnen Metalle zu beobachten.

Charakterisierung des Katalysators CuO/ZnO/Ga₂O₃ per XRD

Ein XRD des kalzinierten CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators sowie eines kalzinierten und reduzierten Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators und eines Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators nach dessen Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol ist in Abbildung 28 dargestellt.

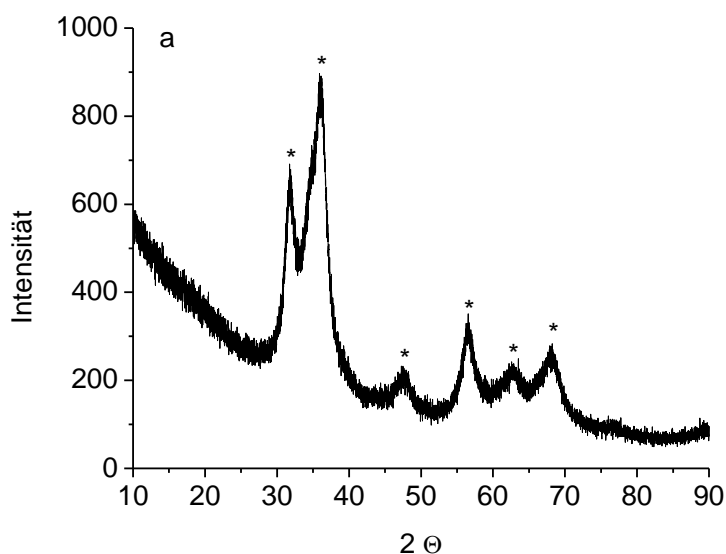


Abbildung 28a. Röntgendiffraktogramm eines kalzinierten CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators.

* ZnO

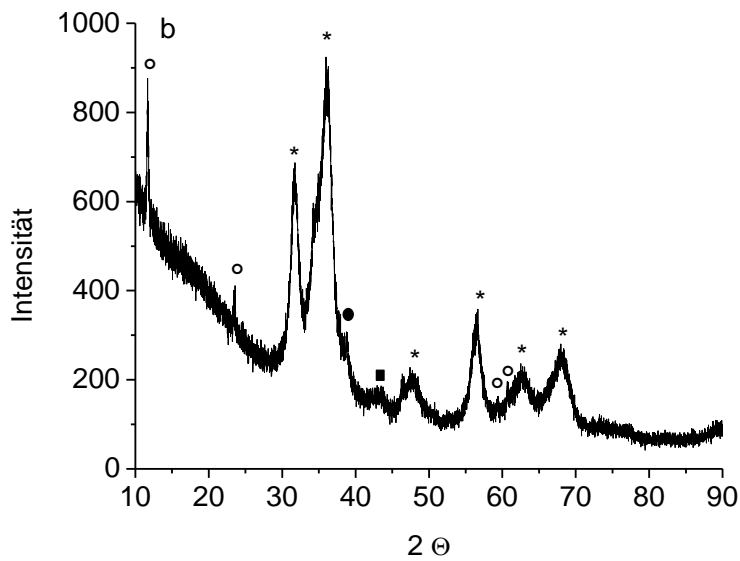


Abbildung 28b. Röntgendiffraktogramm eines kalzinierten und reduzierten Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators (b). * ZnO, ■ Cu, ○ Zn-Ga-Hydrotalcit, ● CuO.

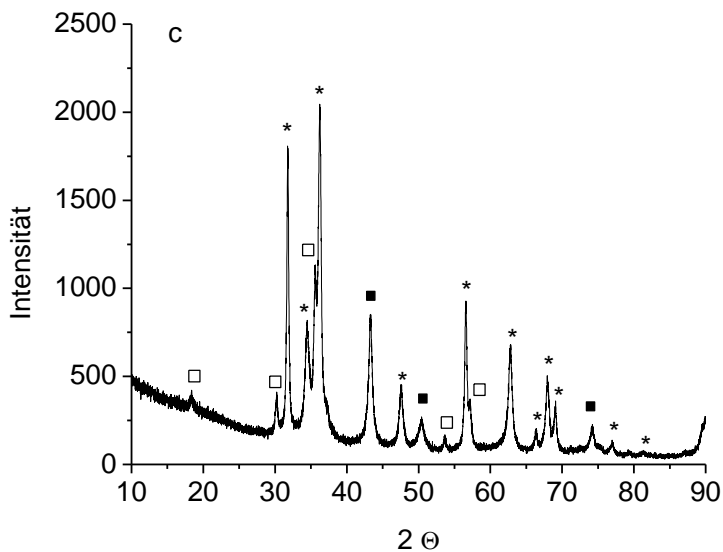


Abbildung 28c. Röntgendiffraktogramm eines Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators nach dessen Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol. * ZnO, ■ Cu, □ ZnGa₂O₄.

Die Reflexe des Pulverdiffraktogramms des kalzinierten CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators lassen sich ZnO im Wurtzit-Typ zuordnen. Es werden jedoch keine Reflexe erhalten, die einer Kupfer- oder einer Gallium-Spezies zugeordnet werden können. Ein Grund hierfür könnte in der möglicherweise zu kleinen Partikelgröße zu suchen sein.

Im Fall des kalzinierten und anschließend reduzierten Katalysators lassen sich neben den Reflexen für ZnO weitere Reflexe erkennen, die sich elementarem Kupfer und CuO zuordnen lassen. Somit ist von der teilweisen Oxidation der Kupferkristallite zu CuO durch den Kontakt des Katalysators mit Luft nach der Reduktion und vor der Analyse per XRD auszugehen. Darüber hinaus wird Zn-Ga-Hydrotalcit, $(\text{Zn}_{0,67}\text{Ga}_{0,33})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,17}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$, nachgewiesen, welches sich schon während der Fällung der Metallnitratre gebildet haben könnte, in dem XRD des kalzinierten CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators aber aufgrund der möglicherweise zu geringen Kristallitgröße nicht detektiert werden konnte. Im XRD des Ausbaukatalysators können die Reflexe ZnO, Cu und ZnGa₂O₄ zugeordnet werden, wobei letzteres entweder im Verlauf der Hydrogenolyse von Glycerol gebildet wird oder schon während der Katalysatorpräparation als röntgenamorphe Phase entsteht. So konnten Masanori et al. durch die Cofällung der Sulfate von Zink und Gallium mit NH₃ ZnGa₂O₄-Kristallite mit einem mittleren Durchmesser von 4 nm präparieren [74], so dass das Vorliegen kleiner ZnGa₂O₄-Kristallite, die im Verlauf der Reaktion sintern, bereits im frischen CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator wahrscheinlich erscheint.

Wie für den reduzierten CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator wäre auch für den Ausbaukatalysator eine Oxidation der Kupferkristallite zu erwarten, jedoch können keine CuO-Kristallite nachgewiesen werden. Auf der einen Seite könnten die entsprechenden Reflexe von denen für ZnO und ZnGa₂O₄ überlagert werden, auf der anderen Seite deuten die schärferen Reflexe im Fall des Ausbaukatalysators auf ein Wachstum der Kupferkristallite während der Reaktion hin, wodurch wiederum deren Oxidation mit Luftsauerstoff verhindert werden könnte.

Charakterisierung des Katalysators CuO/ZnO/Ga₂O₃ mittels XPS

Aufgrund der jeweils unterschiedlichen katalytischen Aktivität wurden ein kalzinierter (S1), ein kalzinierter und anschließend reduzierter Katalysator (S2) sowie ein Ausbaukatalysator (S3) per XPS untersucht. Neben Kupfer, Gallium, Zink und Sauerstoff ließ sich auch Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche nachweisen.

Die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 29 dargestellt.

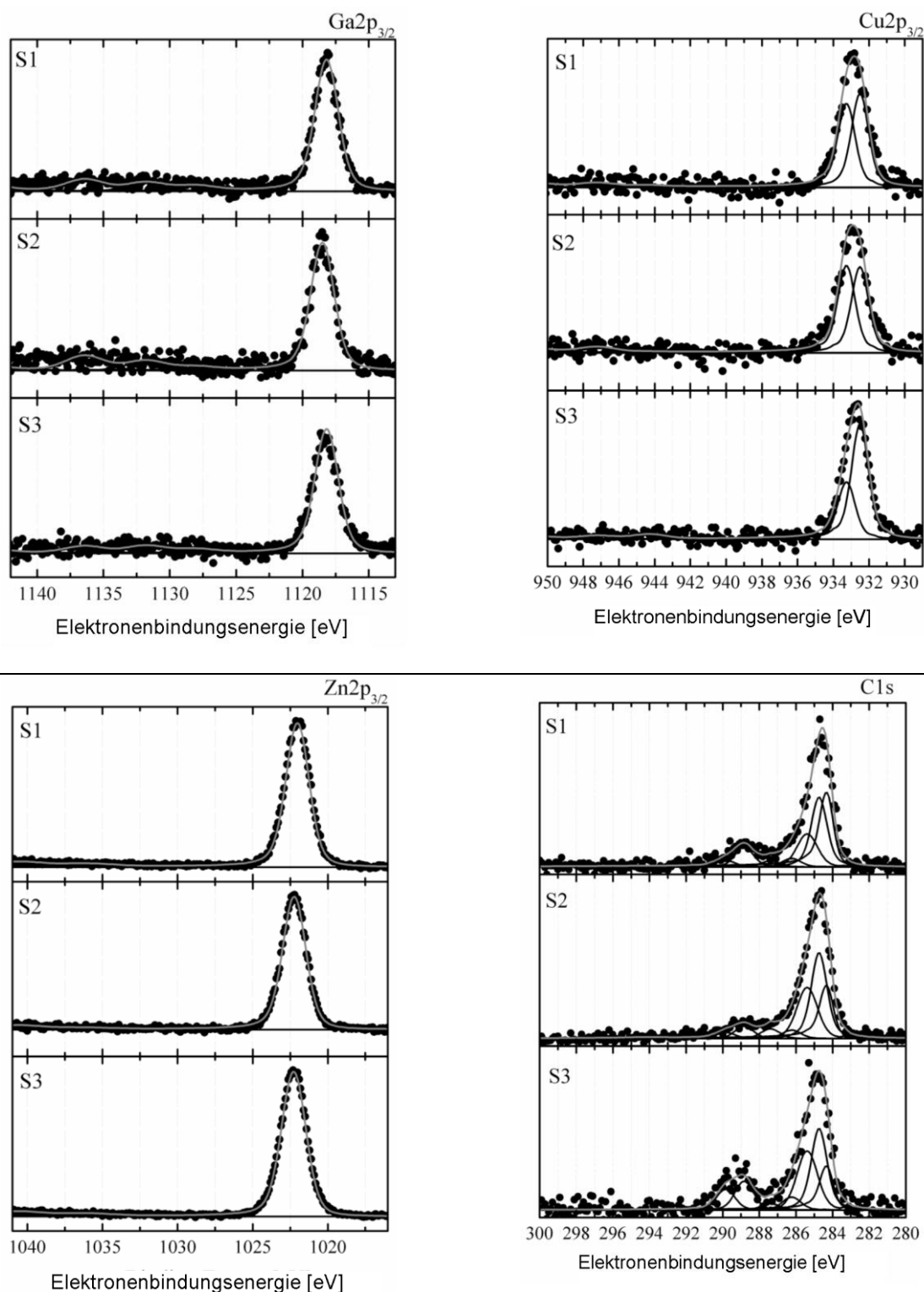


Abbildung 29. Röntgeninduzierte Photoelektronenspektren des CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators vor (S1) und nach dessen Reduktion in einem Wasserstoffstrom (S2) sowie nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol (S3). Die Spektren wurden auf 1 normiert.

Auf die jeweiligen Elemente wird nachfolgend einzeln eingegangen.

Sauerstoff

Die anhand des O1s Peaks berechnete Stoffmenge an Oxidionen auf der Katalysatoroberfläche lässt sich nicht in Einklang mit der Stoffmenge an Oxidionen in den Metalloxiden bzw. in den oxidierten Kohlenstoffspezies bringen. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte darin zu suchen sein, dass weitere Spezies wie z. B. Wasser auf der Oberfläche adsorbiert sind. Daher ist eine quantitative Auswertung der Spektren nicht sinnvoll, wenn sich auch Tendenzen in Bezug auf die Metallgehalte erkennen lassen.

Kupfer

Anhand des Cu2p Peaks bei 933,8 eV kann auf CuO geschlossen werden [75], wobei die Intensität dieses Peaks wie zu erwarten durch die Verwendung des Katalysators in der Hydrogenolyse von Glycerol abnimmt. Aufgrund des Peaks bei niedrigerer Bindungsenergie von 932,5 eV kann entweder von Cu₂O oder von metallischem Kupfer auf der Katalysatoroberfläche ausgegangen werden [75]. Da sich jedoch in der Cu-Auger-Region anstelle des für elementares Kupfer typischen scharfen Peaks bei 918,4 eV [76] nur ein schwacher Peak bei ca. 916,5 eV nachweisen lässt, ist tendenziell eher von Cu₂O auszugehen. Dass nicht alles Kupfer in der Oxidationsstufe 2+ vorliegt, sondern auch Kupferspezies in niedrigeren Oxidationsstufen nachgewiesen werden, könnte als Erklärung für den Reduktionsgrad von lediglich 86 % dienen, der mittels TPR bestimmt wurde, da zu dessen Berechnung davon ausgegangen wurde, dass Kupfer nach dem Kalzinieren des Katalysators ausschließlich als CuO vorliegt. Durch den Einsatz des Katalysators in der Hydrogenolyse von Glycerol ändert sich die Intensität des Kupfersignals nicht wesentlich, so dass von einem konstanten Cu/Zn/Ga-Verhältnis ausgegangen werden kann.

Kohlenstoff

Auf der Katalysatoroberfläche lassen sich verschiedene Kohlenstoffspezies finden, wobei neben amorphem Kohlenstoff Kohlenwasserstoffe und oxidierten Kohlenstoffspezies sowie geringere Mengen an Graphit nachgewiesen werden. Der Anteil an Kohlenstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche wird durch den Einsatz des Katalysators in der Hydrogenolyse von

Glycerol deutlich vermindert. Hierbei nimmt besonders die Menge an Graphit auf der Katalysatoroberfläche ab, wobei eine Verringerung des Graphitanteils bereits nach der Reduktion des Katalysators zu beobachten ist. Somit könnte das Entfernen von Kohlenstoff für die Aktivitätssteigerung des CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators während der Hydrogenolyse von Glycerol verantwortlich sein, da eine mögliche Bedeckung der aktiven Zentren mit Kohlenstoffspezies vermindert wird.

Gallium

Die Bindungsenergie des Ga2p_{3/2}-Peaks von 1118,1 eV deutet auf Ga₂O₃ hin [77], wobei sich weder die Oxidationsstufe des Galliums noch dessen Anteil auf der Katalysatoroberfläche durch die Formierung des Katalysators im Wasserstoffstrom bzw. durch die Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol ändert. Weder anhand des Cu2p_{3/2}-Peaks noch anhand des Ga2p_{3/2}-Peaks lässt sich ein Hinweis auf eine elektronische Wechselwirkung der beiden Metalle finden.

Zink

Unabhängig von der Behandlung des Katalysators liegt Zink als ZnO vor, wie anhand des Zn2p_{3/2}-Peaks bei 1021,7 eV deutlich wird [77]. Auch die Menge an ZnO auf der Katalysatoroberfläche ändert sich weder durch die Reduktion des Katalysators noch durch dessen Einsatz in der Hydrogenolyse von Glycerol.

Charakterisierung der Katalysatoren CuO/ZnO/Ga₂O₃ und CuO/ZnO mittels REM

Um mögliche unterschiedliche Einflüsse der Verwendung der Katalysatoren CuO/ZnO und CuO/ZnO/Ga₂O₃ in der Hydrogenolyse von Glycerol auf deren Morphologie zu untersuchen wurden für beide Katalysatoren jeweils vor und nach deren Verwendung eine REM-Aufnahme angefertigt.

Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 30 dargestellt.

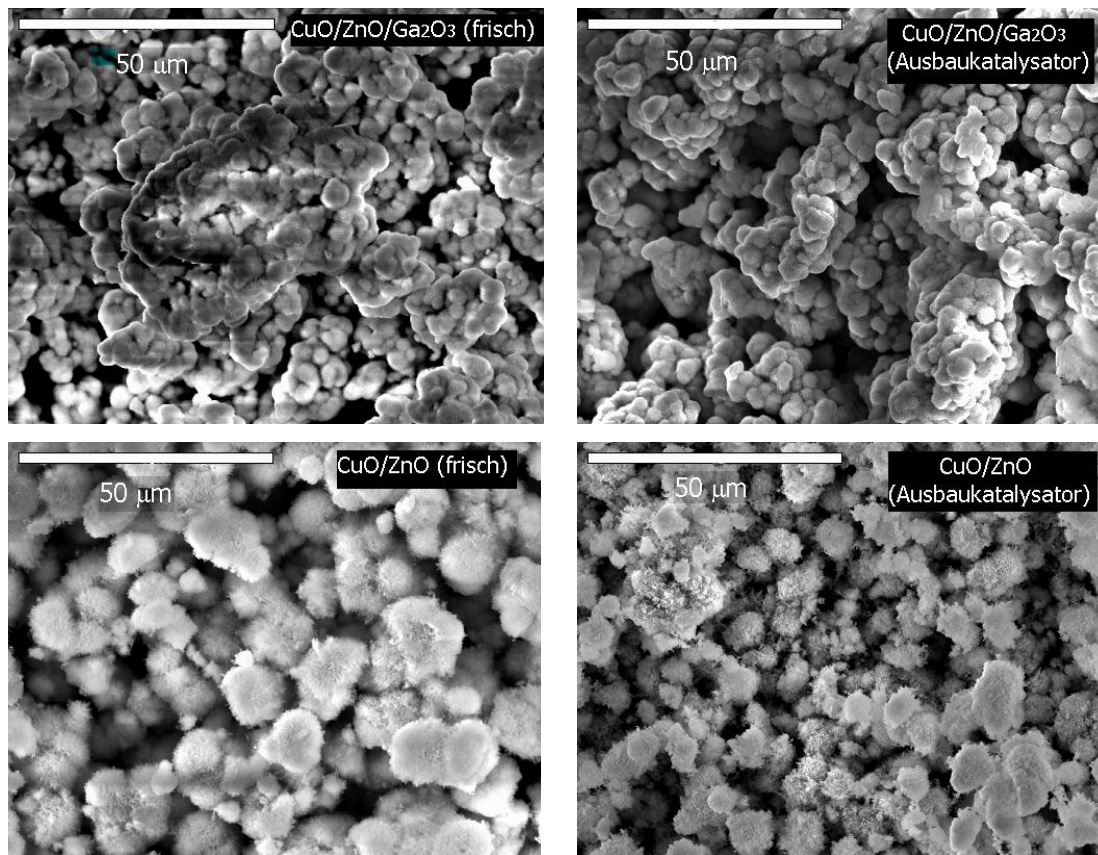


Abbildung 30. REM-Aufnahmen der Katalysatoren CuO/ZnO und CuO/ZnO/Ga₂O₃ vor und nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.

Anhand der REM-Aufnahmen lässt sich ein Unterschied in der Morphologie der Katalysatoren CuO/ZnO und CuO/ZnO/Ga₂O₃ feststellen. So weisen die Katalysatorpartikel im Fall von CuO/ZnO eine rauere Oberfläche sowie den tendenziell größeren Durchmesser auf. Der Einsatz der Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol beeinflusst deren Morphologie hingegen nicht wesentlich.

Charakterisierung der Katalysatoren CuO/ZnO/Ga₂O₃ und CuO/ZnO mittels EDX

Mittels EDX wurde sowohl für den Katalysator CuO/ZnO als auch für den Katalysator CuO/ZnO/Ga₂O₃ jeweils vor und nach deren Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol die relative Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche ermittelt.

Die Massenanteile an Kupfer, Zink und Gallium sowie das Cu/Zn- und Cu/Ga-Verhältnis sind in Tabelle 23 angegeben.

Tabelle 23. Mittels EDX bestimmte Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche der Katalysatoren CuO/ZnO/Ga₂O₃ und CuO/ZnO vor und nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.

Katalysator	Cu [Ma.%]	Zn [Ma.%]	Ga [Ma. %]	Cu/Zn	Cu/Ga
CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃ (frisch)	31	64	5	0,48	6,2
CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃ (Ausbauprobe)	33	63	4	0,52	8,3
CuO/ZnO (frisch)	32	68	-	0,47	-
CuO/ZnO (Ausbauprobe)	31	69	-	0,45	-

Das mittels EDX bestimmte Massenverhältnis von Kupfer und Zink an der Katalysatoroberfläche unterscheidet sich mit einem Wert von ca. 0,5 nicht von dem mittels ICP-OES erhaltenen Wert für das gesamte Katalysatorpellet. Somit kann davon ausgegangen werden, dass in den Katalysatoren CuO/ZnO und CuO/ZnO/Ga₂O₃ sowohl vor als auch nach der Reaktion Kupfer und Zink homogen verteilt vorliegen. Im Gegensatz hierzu weicht das per EDX erhaltene Verhältnis von Kupfer zu Gallium mit 6,2 im frischen CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator stark von dem mittels ICP-OES erzielten Wert von 1,62 ab. Somit ist von einem deutlich geringeren Galliumanteil an der Katalysatoroberfläche im Vergleich zum gesamten Katalysatorpellet auszugehen. Nach der Verwendung des Katalysators in der Hydrogenolyse von Glycerol ist ein Anstieg des Verhältnisses von Kupfer zu Gallium zu beobachten, so dass von einer Abreicherung des Galliums an der Katalysatoroberfläche während der Reaktion ausgegangen werden kann, wobei sich dies jedoch nicht in den katalytischen Eigenschaften niederschlägt (Tabellen 19 und 20). Da sich der per ICP-OES ermittelte Galliumgehalt des Katalysators durch dessen Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol nicht ändert, muss die Abreicherung des Galliums durch dessen Migration von der Katalysatoroberfläche in tiefere Schichten erfolgen.

5.1.2.5.4 Der stabilisierende Effekt von Ga_2O_3

Mit Blick auf die stabilisierende Wirkung von Metalloxiden auf Cu/ZnO-Katalysatoren wird in der Literatur die Isolation der Kupferpartikel durch das entsprechende Metalloxid diskutiert [51]. Diese Separation der Kupferpartikel vermindert deren thermisches Sintern auch bei Reaktionstemperaturen von über 200 °C. Anhand der Charakterisierung der CuO/ZnO/ Ga_2O_3 -Katalysatoren lassen sich keine eindeutigen Hinweise auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen Kupfer und Gallium erhalten. Daher könnte auch der stabilisierende Effekt von Ga_2O_3 auf Cu/ZnO-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol auf eine Isolation der Kupferpartikel durch Ga_2O_3 zurückzuführen sein, so dass eine Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche während der Reaktion verhindert wird.

5.2 Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase im kontinuierlichen Betrieb

5.2.1 Einzelversuche

Im kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor werden der Cu/ZnO-Katalysator KL 1945 sowie ein nach der Oxalat-Gel-Methode präparierter Cu/ZnO-Katalysator und ein Cu/ZnO/ Al_2O_3 - γ - Al_2O_3 -Katalysator bei einer Temperatur von 240 °C und unter Verwendung von 40 Ma.%iger wässriger Glycerollösung als Edukt eingesetzt. Neben den Kupferkatalysatoren kommt auch der Katalysator Ru/ TiO_2 zum Einsatz. Bei allen Versuchen wird nach dem Reaktor ein Wasserstoffdruck von 35 bar eingestellt, gegen den die HPLC-Pumpe die Eduktlösung fördert, so dass das Verdampfen des Wassers sowie der Produkte verhindert wird. Somit kann der initiiierende Dehydratisierungsschritt der Hydrogenolyse von Glycerol, wobei Hydroxyacetone als Produkt gebildet wird, untersucht werden. Mit Hilfe des online-Gaschromatographen wird neben der Bestimmung der Produkte in der flüssigen Phase mittels HPLC die Gasphase im Verlauf eines Versuches analysiert. Im Folgenden soll auf die Zusammensetzung der flüssigen Phase und der Gasphase separat eingegangen werden.

5.2.1.1 Analyse der flüssigen Phase

In Abbildung 31 ist exemplarisch ein zeitlicher Verlauf des Umsatzes und der Selektivitäten bezüglich der beiden Hauptprodukte 1,2-Propandiol und Hydroxyaceton an dem Cu/ZnO-Katalysator KL 1945 dargestellt.

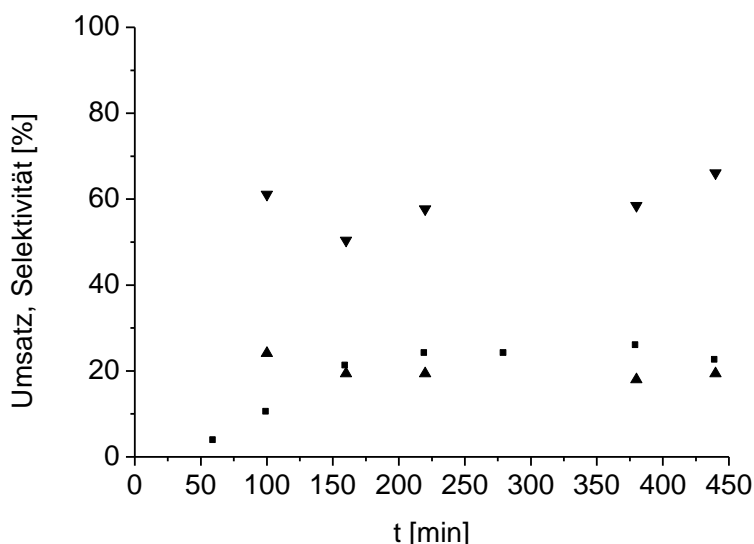


Abbildung 31. Zeitlicher Verlauf des Umsatzes (■) und der Selektivitäten zu 1,2-Propandiol (▲) und Hydroxyaceton (▼) an dem Cu/ZnO-Katalysator KL 1945. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 35 bar H₂-Gegendruck, 30 mL/min H₂.

Wie aus Abbildung 31 deutlich wird, nimmt der Umsatz zunächst kontinuierlich zu, wobei nach ca. 160 min ein stationärer Zustand erreicht ist, in dem weder der Umsatz noch die Selektivitäten hinsichtlich Hydroxyaceton und 1,2-Propandiol von der Versuchsdauer abhängen. Diese Zunahme des Umsatzes ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der Reaktor zunächst mit Glycerollösung gespült wird und erst danach auf Reaktionstemperatur aufgeheizt wird. Mit Ausnahme der Hydrogenolyse von Glycerol an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, wird für alle eingesetzten Katalysatoren ein stationärer Zustand innerhalb der Versuchsdauer erreicht. An diesem Katalysator werden selbst nach einer Versuchsdauer von 500 min keine stationären Selektivitäten erzielt.

Der zeitliche Verlauf des Umsatzes und der Selektivitäten bezüglich 1,2-Propandiol und Hydroxyaceton an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ ist in Abbildung 32 dargestellt.

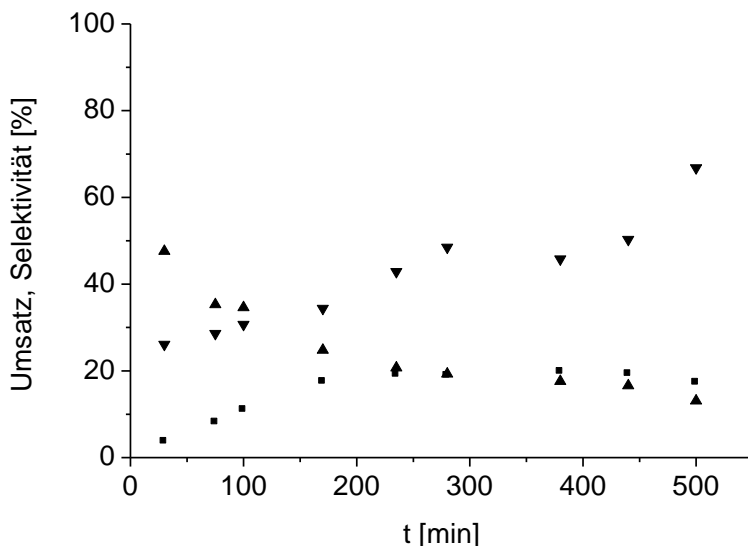


Abbildung 32. Zeitlicher Verlauf des Umsatzes (■) und der Selektivitäten zu 1,2-Propandiol (▲) und Hydroxyaceton (▼) an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 35 bar H₂-Gegendruck, 125 mL/min H₂.

Wie in Abbildung 32 dargestellt, hat sich im Fall des Katalysators Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ nach einer Reaktionszeit von 170 min zwar ein konstanter Umsatz eingestellt, jedoch ist in Bezug auf die Selektivitäten eine Zunahme des Wertes für Hydroxyaceton bei einer gleichzeitigen Abnahme der Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol mit steigender Versuchsdauer zu beobachten. Die Summe der beiden Selektivitäten bleibt hingegen mit ungefähr 70 % weitestgehend konstant. Da der Wasserstoff erst nach dem Reaktor zudosiert wird und somit nicht mit dem Katalysator in Kontakt tritt, muss der Wasserstoff, der für die Bildung von 1,2-Propandiol benötigt wird, in situ aus Glycerol oder einem der Produkte generiert werden. Offensichtlich nimmt die Menge an in situ gebildetem Wasserstoff mit zunehmender Versuchsdauer ab, so dass die Hydrierung des Hydroxyacetons langsamer abläuft und somit dessen Selektivität steigt. Falls die Wasserstoffbildung katalysiert abläuft, so würde dies auf eine Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators im Verlauf der Reaktion hindeuten. Die Bildung von Wasserstoff aus Glycerol unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen ist in der Literatur bekannt. So haben sich vor

allem Katalysatoren auf Platinbasis als hoch aktiv für die Generierung von Wasserstoff aus Glycerol erwiesen [78, 79].

Eine Übersicht über die Werte für Umsatz, Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol und hinsichtlich Hydroxyaceton sowie die Raum-Zeit-Ausbeute an den unterschiedlichen Kupfer- und Rutheniumkatalysatoren im stationären Zustand ist in Tabelle 24 aufgelistet. Zur Berechnung der Raum-Zeit-Ausbeute an Produkt wurde die Menge an gebildetem 1,2-Propandiol und Hydroxyaceton addiert, da davon ausgegangen werden kann, dass Hydroxyaceton in einem nächsten Schritt selektiv zu 1,2-Propandiol hydriert werden könnte [27] und da die Bildung des Hydroxyacetons den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Hydrogenolyse von Glycerol darstellt [25]. Alle Kupferkatalysatoren wurden vor der Reaktion bei 300 °C in einem Wasserstoffstrom reduziert.

Tabelle 24. Umsatz, Selektivität zu 1,2-Propandiol und zu Hydroxyaceton in stationärem Zustand sowie die Raum-Zeit-Ausbeute an verschiedenen Kupfer- und Rutheniumkatalysatoren im kontinuierlichen Betrieb in der flüssigen Phase. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 35 bar H₂-Gegendruck, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 30 (Katalysatoren KL 1945 und Cu/ZnO) bzw. 125 mL/min H₂ (Katalysatoren Ru/TiO₂ und Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃).

Katalysator	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	S _{HA} [%]	RZA [g _{1,2-PDO+HA} /(g _{Cu} ·h)]
KL 1945	21	20	59	0,6
Cu/ZnO (Oxalat-Gel)	23	23	54	0,9
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -γ-Al ₂ O ₃	19	26	42	1,1
Ru/TiO ₂	30	25	23	21,8 ^a

^a RZA [g_{1,2-PDO+HA}/(g_{Ru}·h)].

Generell lassen sich an den verwendeten Kupferkatalysatoren Selektivitäten zu 1,2-Propandiol von ca. 20 % erzielen, während die Selektivitäten zu Hydroxyaceton Werte zwischen 42 % und 59 % annehmen. Somit wird an allen Kupferkatalysatoren ein ähnliches Selektivitätsmuster erhalten. Obwohl die Versuche unter anderen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, ist die Summe der Selektivitäten bezüglich Hydroxyaceton und 1,2-Propandiol für den Katalysator KL 1945 mit der Selektivität zu 1,2-Propandiol der Versuche im Autoklaven vergleichbar (Tabelle 10).

Mit Blick auf die Aktivität der Katalysatoren lässt sich feststellen, dass trotz der unterschiedlichen Beladung mit Kupfer sehr ähnliche Umsätze erreicht werden. Der vergleichsweise geringe Kupferanteil des Katalysators $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ von 20 Ma.% bedingt die für diesen Katalysator höchste Raum-Zeit-Ausbeute. Vergleicht man den in kontinuierlicher Betriebsweise erzielten Wert von $1,1 \text{ g}_{1,2\text{-PDO+HA}}/\text{g}_{\text{Cu}}\cdot\text{h}$ mit dem Wert, der im Autoklavenversuch mit einer 50 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung als Edukt erhalten wurde ($0,9 \text{ g}_{1,2\text{-PDO}}/(\text{g}_{\text{Cu}}\cdot\text{h})$), so lässt sich zwar eine gute Übereinstimmung feststellen, jedoch muss dabei berücksichtigt werden, dass die Reaktionstemperatur im Satzbetrieb um 40°C niedriger war.

Zwar werden an den Kupferkatalysatoren im Vergleich zum Ru/TiO_2 -Katalysator ähnliche Umsätze erzielt, jedoch müssen hierbei die deutlichen Unterschiede in der Beladung der Katalysatoren mit Aktivmetall in Betracht gezogen werden. So steht einer Beladung mit Kupfer von 20 – 55 Ma.% ein Wert von 1 Ma.% im Fall des Ru/TiO_2 -Katalysators gegenüber, die sich in einer sehr hohen Raum-Zeit-Ausbeute an dem Katalysator Ru/TiO_2 niederschlägt. Somit trifft der schon für den Satzbetrieb gemachte Schluss der höheren Aktivität von Ruthenium- gegenüber Kupferkatalysatoren auch im Fall der kontinuierlich betriebenen Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase zu.

Hinsichtlich der Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol an dem Katalysator Ru/TiO_2 lässt sich feststellen, dass sich mit 25 % zwar ein mit den Ergebnissen der Kupferkatalysatoren vergleichbarer Wert erreichen lässt, sich dieser Katalysator jedoch mit einer Selektivität von nur 23 % als weniger selektiv für die Bildung von Hydroxyacetone erweist. Analog zur Aktivität lassen sich somit auch die Ergebnisse, die im Satzbetrieb mit Blick auf die Selektivitätsunterschiede an Ruthenium- und Kupferkatalysatoren erhalten wurden, auf die kontinuierliche Betriebsweise übertragen. So beträgt die Summe der Selektivitäten zu 1,2-Propandiol und Hydroxyacetone an dem Katalysator Ru/TiO_2 48 % und erreicht damit einen Wert, der mit einer Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol von knapp 50 % bei einem Umsatz von ca. 20 % verglichen werden kann (Abbildung 13).

5.2.1.2 Analyse der Gasphase

Generell werden besonders an den Kupferkatalysatoren verglichen mit den Selektivitäten zu flüssigen Produkten nur sehr geringe Selektivitäten zu gasförmigen Produkten erhalten. Am Beispiel des industriellen CuO/ZnO -Katalysators KL 1945 soll der zeitliche Verlauf der

Selektivitäten zu den beiden einzigen gasförmigen Produkten CO_2 und Propan, die per GC nachgewiesen werden konnten, diskutiert werden (Abbildung 33).

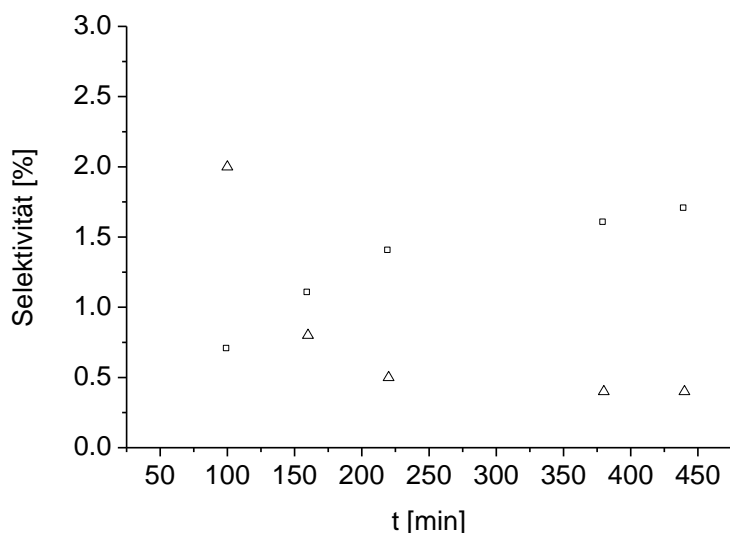


Abbildung 33. Zeitlicher Verlauf der Selektivitäten zu CO_2 (□) und Propan (Δ) an dem Cu/ZnO-Katalysator KL 1945. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 35 bar H_2 -Gegendruck, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 30 mL/min H_2 .

Für einen Volumenstrom an Wasserstoff von 30 mL/min, wie er an den Katalysatoren KL 1945 und dem nach der Oxalat-Gel-Methode präparierten Cu/ZnO-Katalysator verwendet wurde, stellt sich nach etwa 200 – 300 min ein stationärer Zustand ein. Durch eine Erhöhung des Wasserstoffvolumenstroms auf 125 mL/min, wie es bei den Experimenten an den Katalysatoren Ru/ TiO_2 und Cu/ZnO/ Al_2O_3 - γ - Al_2O_3 der Fall war, wird dieser bereits nach etwa 120 min erreicht. Bei allen Experimenten wird zu Beginn der Reaktion eine verglichen mit anderen gasförmigen Produkten hohe Selektivität zu Propan und eine niedrige Selektivität zu CO_2 erzielt. Das molare Verhältnis der beiden Gase zueinander kehrt sich für alle Messungen im Verlauf der ersten 100 – 150 min um und ändert sich anschließend nur noch wenig. Die relativ hohe Menge an gebildetem CO_2 entspricht den Erwartungen, da bei der bereits diskutierten in situ Bildung von Wasserstoff aufgrund der Stöchiometrie vermehrt oxidierte Kohlenstoffspezies wie CO gebildet werden müssen. Dieses kann an einem Kupferkatalysator in der Gegenwart von Wasser in einer Wassergas-Shift-Reaktion zu CO_2 und Wasserstoff umgesetzt werden. Bei einer Temperatur von 240 °C und einem Druck von ca. 30 bar liegt das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion auf der Seite von CO_2 und Wasserstoff [80],

so dass der gasförmige Produktstrom nur noch sehr wenig CO enthält und die verglichen mit anderen gasförmigen Produkten hohe Selektivität zu CO₂ erklärt werden kann. Eine Möglichkeit der Bildung von Alkanen wie Propan ist aus Synthesegas an einem Metallzentrum gemäß der Fischer-Tropsch-Reaktion gegeben [81]. In Tabelle 25 werden die bei den einzelnen Versuchen im stationären Zustand erhaltenen Selektivitäten zu CO₂, Propan und Ethan angegeben.

Tabelle 25. Selektivitäten zu CO₂, Propan und Ethan an verschiedenen Kupfer- und Rutheniumkatalysatoren im kontinuierlichen Betrieb in der flüssigen Phase. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 35 bar H₂-Gegendruck, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 30 (KL 1945 und Cu/ZnO (OGM)) bzw. 125 mL/min H₂ (Ru/TiO₂ und Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃).

Katalysator	S _{CO2} [%]	S _{Propan} [%]	S _{Ethan} [%]
KL 1945	1,3	0,8	-
Cu/ZnO (Oxalat-Gel)	1,3	0,8	-
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ - γ -Al ₂ O ₃	4,3	2,0	-
Ru/TiO ₂	13,0	2,9	1,8

Generell werden an den Kupferkatalysatoren nur sehr geringe Selektivitäten zu gasförmigen Produkten erhalten. Unabhängig vom Kupferkatalysator nimmt die Selektivität zu CO₂ einen Wert von ca. 2 % an, während die Selektivität zu Propan lediglich 0,8 % beträgt. Nur an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ wird mit 2 % etwas mehr Propan gebildet. Ethan hingegen kann bei den Versuchen an Kupferkatalysatoren nur in Spuren nachgewiesen werden. Im Gegensatz hierzu werden an dem Rutheniumkatalysator deutlich größere Mengen an gasförmigen Produkten erhalten. So wird vor allem CO₂ mit einer Selektivität von 13 % gebildet. Wie schon bei den Versuchen im Satzbetrieb diskutiert ist dies darauf zurückzuführen, dass Rutheniumkatalysatoren im Vergleich zu Kupferkatalysatoren viel stärker in der Lage sind, C-C-Bindungsbrüche zu katalysieren.

Auch in der Literatur lassen sich Beispiele für die Bildung gasförmiger Produkte bei der Hydrogenolyse von Glycerol finden. So konnten Huang et al. an Cu/SiO₂ Methan und CO₂ nachweisen [30].

Auffällig ist, dass sich die Summe der auf Kohlenstoffbasis beruhenden Selektivitäten zu den flüssigen sowie den gasförmigen Produkten in keinem Fall zu 100 % ergibt. Stammt der für die Hydrierung von Hydroxyacetone benötigte Wasserstoff wie zuvor diskutiert aus der

Wassergas-Shift-Reaktion, so müssten zudem deutlich höhere Mengen an CO₂ gebildet werden. Eine mögliche Erklärung für den Verbleib der Kohlenstoffatome, die sich nicht in den mittels HPLC und GC zu detektierenden Substanzen wieder finden lassen, ist in der Anreicherung von gasförmigen Produkten in der flüssigen Phase, wodurch sich diese der gaschromatographischen Detektion entziehen, zu sehen. Am Beispiel von CO₂ soll dies diskutiert werden. Unter der Annahme, dass sämtliche Kohlenstoffatome, die weder per HPLC noch per GC detektiert werden können, sich in CO₂ wieder finden lassen, kann nach Gleichung 6 eine theoretische CO₂-Konzentration in der flüssigen Phase berechnet werden.

$$c_{\text{CO}_2,\text{aq}} = c_{0,\text{Gly}} \cdot X_{\text{Gly}} \cdot S_{\text{Rest}} \cdot a \quad (6)$$

$c_{\text{CO}_2,\text{aq}}$	Theoretische Konzentration an gelöstem CO ₂
$c_{0,\text{Gly}}$	anfängliche Glycerolkonzentration
X_{Gly}	Umsatz
S_{Rest}	Selektivität zu nicht nachweisbaren Produkten
a	Anzahl Kohlenstoffatome pro Glycerolmolekül

Die so erhaltenen CO₂-Konzentrationen in der flüssigen Phase ist in Tabelle 26 angegeben und kann der Gleichgewichtskonzentration gegenüber gestellt. Mit einem Henry-Koeffizienten von $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ für die Löslichkeit von CO₂ in Wasser [82] und dem in der Anlage herrschenden Druck von 35 bar ergibt sich die Gleichgewichtskonzentration von CO₂ zu 1,26 mol/L.

Tabelle 26. Theoretische CO₂-Konzentration in der flüssigen Phase in Abhängigkeit des Katalysators.

Katalysator	Umsatz [%]	S_{Rest} [%]	$c_{\text{CO}_2,\text{aq}}$ [mol/L]
KL 1945	22	6	0,19
Cu/ZnO (Oxalat-Gel)	22	21	0,66
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ - γ -Al ₂ O ₃	20	23	0,66
Ru/TiO ₂	31	32	1,43

Für alle Kupferkatalysatoren ergibt sich gegenüber einer Gleichgewichtskonzentration von 1,26 mol/L eine niedrigere theoretische Konzentration an gelöstem CO₂. Somit müsste sämtliches gebildetes CO₂ unter Gleichgewichtsbedingungen in der flüssigen Phase gelöst werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass anstelle des CO₂-Partialdrucks der Gesamtdruck verwendet wurde. Da während der Reaktion jedoch noch weitere gasförmige Produkte gebildet und dieses Gasgemisch nach dem Reaktor mit einem großen Überschuss an Wasserstoff verdünnt wird, ist die berechnete Gleichgewichtskonzentration mit Sicherheit deutlich überschätzt.

Einzig für den Katalysator Ru/TiO₂ übersteigt die theoretische CO₂-Konzentration den Gleichgewichtswert, so dass sich größere Mengen an CO₂ in der Gasphase nachweisen lassen.

5.2.1.3 Hydroxyacetone als Edukt

Um zu überprüfen, welche Produkte aus Hydroxyacetone zugänglich sind, wird eine 40 Ma.%ige wässrige HydroxyacetoneLösung an dem Katalysator KL 1945 umgesetzt. Ansonsten entsprechen die Reaktionsbedingungen denjenigen, die für die Versuche mit Glycerol gewählt wurden. Der Umsatz sowie die Selektivitäten zu 1,2-Propandiol, Ethanol, CO₂ und Propan sind in Tabelle 27 aufgelistet.

Tabelle 27. Umsatz an Hydroxyacetone sowie die Selektivitäten zu 1,2-Propandiol, Ethanol, CO₂ und Propan an dem Cu/ZnO-Katalysator KL 1945 in der kontinuierlichen Betriebsweise in der flüssigen Phase. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 35 bar H₂-Gegendruck, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige HydroxyacetoneLösung, 300 mL/min H₂.

Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	S _{Ethanol} [%]	S _{CO₂} [%]	S _{Propan} [%]	S _{1-Propanol} [%]
76	4	9	2	2	3

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen beträgt der Umsatz an Hydroxyacetone 76 %, während die Selektivität zum gewünschten Produkt 1,2-Propandiol nur zu 4 % bestimmt wird. Neben einer vergleichsweise hohen Selektivität zu Ethanol werden die gasförmigen Produkte CO₂ und Propan nur in geringen Mengen erhalten. Dem gegenüber steht eine extrem hohe Selektivität zu unbekannten Produkten. So kann 60 % der Stoffmenge an Kohlenstoff in dem umgesetzten Hydroxyacetone weder per HPLC noch GC in den Produkten nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund hierfür könnte die bereits von Chiu beobachtete Polymerisation von Hydroxyacetone bei Temperaturen oberhalb 150 °C darstellen [33].

Aufgrund der hohen Reaktivität von Hydroxyaceton und der niedrigen Selektivität zum Zielprodukt 1,2-Propandiol ist es wichtig, Hydroxyaceton möglichst schnell zu 1,2-Propandiol zu hydrieren, um hohe Selektivitäten zum Zielprodukt zu erreichen.

5.2.2 Langzeitversuche

Mit Blick auf die Desaktivierung des Cu/ZnO-Katalysators KL 1945 im Satzbetrieb soll die Stabilität dieses Katalysators auch in der kontinuierlichen Betriebsweise untersucht werden. Hierzu wurde der Katalysator in einer Reihe von aufeinander folgenden Versuchen in der Dehydratisierung einer 40 Ma.%igen Glycerollösung eingesetzt. Zwischen den einzelnen Versuchen wird der Reaktor auf RT abgekühlt, um am darauf folgenden Versuchstag auf die Versuchstemperatur aufgeheizt zu werden. Insgesamt wurden drei aufeinander folgende Versuche durchgeführt und die Veränderung des Umsatzes und der Selektivitäten mit der Versuchsdauer untersucht. Für jeden einzelnen Versuch wurde ein stationärer Zustand im Bezug auf den Umsatz und die Selektivitäten erreicht (Tabelle 28).

Tabelle 28. Einfluss der Versuchsdauer auf den Umsatz und die Selektivität zu 1,2-Propandiol und Hydroxyaceton an dem Cu/ZnO-Katalysator KL 1945 in der kontinuierlichen Betriebsweise in der flüssigen Phase. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 300 mL/min H₂.

Versuchsnummer	t [h]	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	S _{HA} [%]
1	8,0	25	16	67
2	16,5	11	9 ^a	73 ^a
3	23,5	6	8 ^a	74 ^a

^a Die Selektivitäten auf Basis aller in der flüssigen Phase nachgewiesenen Produkte.

Auffällig ist, dass die Selektivität zu Hydroxyaceton von Versuch 1 zu Versuch 2 leicht zunimmt, während die Selektivität zu 1,2-Propandiol gleichzeitig abnimmt. Die Summe beider Selektivitäten hingegen zeigt sich von der Versuchsnummer unabhängig. Geht man von einer konstanten Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoff im Katalysatorbett aus, so wäre bei der beobachteten Abnahme des Stoffmengenstroms an Hydroxyaceton eine Abnahme der Selektivität zu Hydroxyaceton bei gleichzeitiger Zunahme der Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol zu erwarten. Jedoch ist der gegenteilige Effekt zu beobachten.

Eine mögliche Ursache hierfür wäre somit, dass der Stoffmengenstrom an Wasserstoff, der während der Reaktion gebildet wird, von Versuch zu Versuch stärker abnimmt als der Stoffmengenstrom an Hydroxyacetone.

Obwohl innerhalb eines Versuchs ein stationärer Zustand in Bezug auf den Umsatz erreicht wird, nimmt dieser nach jedem Versuchstag deutlich ab. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse im Satzbetrieb ist zu vermuten, dass eine Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche maßgeblich zur Desaktivierung des Katalysators beiträgt. Eine N_2O -Chemisorptionsmessung an dem Katalysator nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol bestätigt diese Vermutung (Tabelle 29).

Tabelle 29. Mittels N_2O -Chemisorption ermittelte spezifische Kupferoberflächen O_{Cu} des Cu/ZnO-Katalysators KL 1945 vor und nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol in kontinuierlicher Betriebsweise in der flüssigen Phase.

t [h]	O_{Cu} [m^2/g]
0	16,2
8	1,7

Ist die Desaktivierung des Katalysators auf eine Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche zurückzuführen, so kann aus der Tatsache, dass der Umsatz hauptsächlich von Versuchstag zu Versuchstag abnimmt, wobei während eines Versuches ein konstantes Umsatzniveau erreicht wird, darauf geschlossen werden, dass die Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche und damit die Desaktivierung vor allem während des Aufheizens bzw. des Abkühlens des Katalysators stattfindet.

5.3 Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase

5.3.1 Der Katalysator Ru/TiO₂

Aufgrund der hohen Aktivität des Katalysators Ru/TiO₂ wurde dieser für die Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase ausgewählt. Da sich an diesem Katalysator in der flüssigen Phase eine starke Abhängigkeit der Selektivität zu 1,2-Propandiol vom Umsatzgrad zeigte, soll dieser Zusammenhang auch bei der kontinuierlichen Versuchsführung in der Gasphase untersucht werden. Zur Variation des Umsatzgrades dient hierbei die Veränderung des

Verhältnisses aus dem Massenstrom an Glycerol und der Katalysatormasse. In Abbildung 34 sind die Ergebnisse dieser Variation zusammenfassend dargestellt.

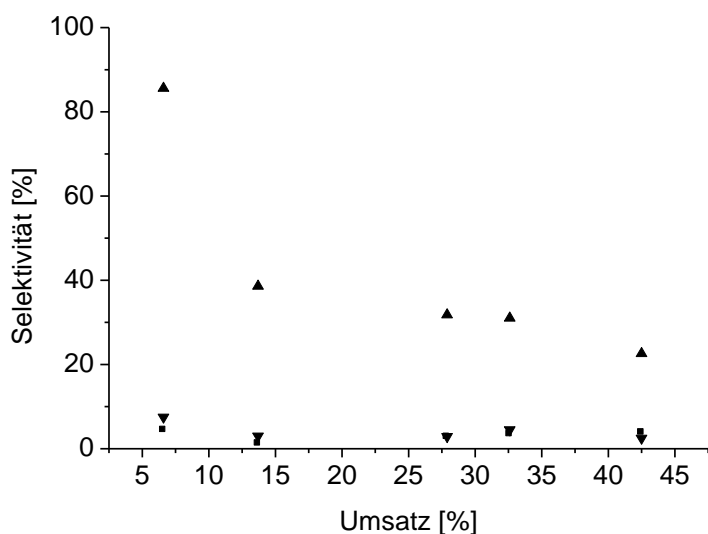


Abbildung 34. Umsatzabhängigkeit der Selektivität zu Hydroxyacetone (▲), 1,2-Propandiol (■) und Ethandiol (▼) an dem Katalysator Ru/TiO₂ in der Gasphase. Reaktionsbedingungen: 2 g Ru/TiO₂, 245 °C, 1 Atmosphäre, 240 mL/min H₂, 4, 7, 17, 27 und 34 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung.

Unabhängig vom Verhältnis aus Glycerolstrom und Katalysatormasse wird als Hauptprodukt Hydroxyacetone nachgewiesen. So kann bei einem Volumenstrom an Glycerol von 34 mL/min eine Selektivität zu Hydroxyacetone von 86 % erhalten werden. Generell sind die Selektivitäten zu 1,2-Propandiol mit Werten unter 10 % sehr gering. Für die hohe Selektivität bezüglich Hydroxyacetone und den gleichzeitig niedrigen Wert für 1,2-Propandiol ist neben dem niedrigen Reaktionsdruck von nur einer Atmosphäre die hohe Reaktionstemperatur von 245 °C verantwortlich, da die Hydrierung von Hydroxyacetone exotherm verläuft [37, 38]. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das gewonnene Hydroxyacetone in einem zweiten Schritt zum Zielprodukt 1,2-Propandiol hydriert werden könnte [27].

Mit Blick auf den Umsatz lässt sich feststellen, dass dieser zwar durch eine Verringerung des Glycerolstroms deutlich erhöht werden kann, jedoch selbst bei einem Glycerolstrom von lediglich 4 mL/h ein Umsatz von nur 43 % erreicht werden kann. Auch in der Gasphase ist analog zu der Tendenz in der flüssigen Phase eine Abnahme der Selektivität zu Hydroxyacetone, der Vorstufe zu 1,2-Propandiol, mit zunehmendem Umsatz zu beobachten ist, so dass die Ausbeute bezüglich Hydroxyacetone auf 13 % bei einem Volumenstrom der wässrigen Glycerollösung von 4 mL/h beschränkt ist.

5.3.2 Der Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃

Variation der Reaktionstemperatur

Aufgrund der extrem niedrigen Ausbeuten an 1,2-Propandiol im Fall des Katalysators Ru/TiO₂ werden im Folgenden Kupferkatalysatoren mit Blick auf den Umsatz, die Selektivität und die Stabilität des Katalysators in der kontinuierlichen Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur untersucht (Abbildung 35).

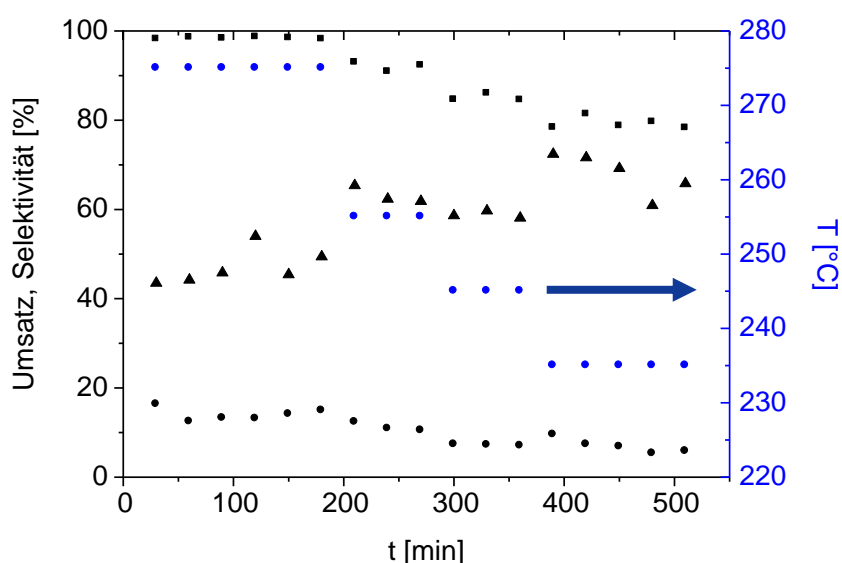


Abbildung 35. Umsatz (■), Selektivität zu 1,2-Propandiol (●) und Selektivität zu Hydroxyaceton (▲) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (●) in der Gasphase an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃. Reaktionsbedingungen: 2 g Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃, 10 mL/h 40 Ma.%ige Glycerollösung, 140 mL/min H₂, 1 Atmosphäre, 235 – 275 °C.

Bei einer Reaktionstemperatur von 275 °C kann vollständiger Umsatz erreicht werden. Analog zu den Ergebnissen an dem Ru/TiO₂-Katalysator wird Hydroxyaceton als Hauptprodukt, jedoch mit einer deutlich höheren Selektivität von knapp 50 %, gebildet, während 1,2-Propandiol mit einer Selektivität von nur 13 % erhalten werden kann. Insgesamt lassen sich die beiden Zielprodukte also nur mit einer vergleichsweise geringen Selektivität erzielen. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur um 20 °C hat nur eine geringfügige Umsatzabnahme zur Folge, während die Selektivität zu Hydroxyaceton auf Werte um 60 % zunimmt. Die Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol kann jedoch durch die Variation der

Reaktionstemperatur nicht beeinflusst werden. Dieser Trend kann auch für eine weitere Verringerung der Reaktionstemperatur beobachtet werden. So kann Hydroxyacetone bei einer Temperatur von 235 °C mit einer Selektivität von 70 % erhalten werden. Dem gegenüber steht ein Wert von ca. 10 % im Fall von 1,2-Propandiol. Durch eine Verringerung der Reaktionstemperatur wäre eine Abnahme der Selektivität zu Hydroxyacetone bei einer gleichzeitigen Zunahme des Wertes für 1,2-Propandiol zu erwarten gewesen, da es sich bei der Hydrierung von Hydroxyacetone um eine exotherme Reaktion handelt [37 – 38]. Dieser Effekt scheint jedoch von einem weiteren überlagert zu werden. Bei erhöhten Reaktionstemperaturen kann die Kohlenstoffbilanz nicht geschlossen werden. So lässt sich bei einer Reaktionstemperatur von 275 °C lediglich 69 % der Stoffmenge an Kohlenstoff in der umgesetzten Stoffmenge an Glycerol per HPLC in den flüssigen Produkten detektieren. Anhand der Ergebnisse in Bezug auf die Hydrogenolyse von Glycerol an Kupferkatalysatoren in der flüssigen Phase kann davon ausgegangen werden, dass die restliche Stoffmenge an Glycerol teilweise zu gasförmigen Reaktionsprodukten umgesetzt wird. Auch eine Bildung von Koks auf dem Katalysator kann nicht ausgeschlossen werden. Würde jedoch Koks in diesen Mengen gebildet werden, so wäre eine rasche Desaktivierung des Katalysators zu erwarten, die hier jedoch nicht beobachtet werden kann. Eine Absenkung der Reaktionstemperatur hat eine erhebliche Erhöhung der Kohlenstoffwiederfindung zur Folge. Bei einer Temperatur von 235 °C kann die Kohlenstoffbilanz zu 84 % geschlossen werden. Somit wird bei erhöhten Reaktionstemperaturen vermutlich die Bildung von gasförmigen Nebenprodukten begünstigt, so dass durch eine Verringerung der Temperatur die Selektivität bezüglich Hydroxyacetone zunimmt.

Variation des Wasserstoffvolumenstroms

Neben der Reaktionstemperatur wird an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ der Volumenstrom an Wasserstoff im Bereich zwischen 140 und 330 mL/min bei einem konstanten Glycerolvolumenstrom variiert. So sollen mögliche Auswirkungen auf den Umsatz und die Selektivitäten insbesondere in Bezug auf eine Verringerung der Selektivität zu Hydroxyacetone und einer Erhöhung der Selektivität zu 1,2-Propandiol zu untersucht werden.

Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 36 vorgenommen.

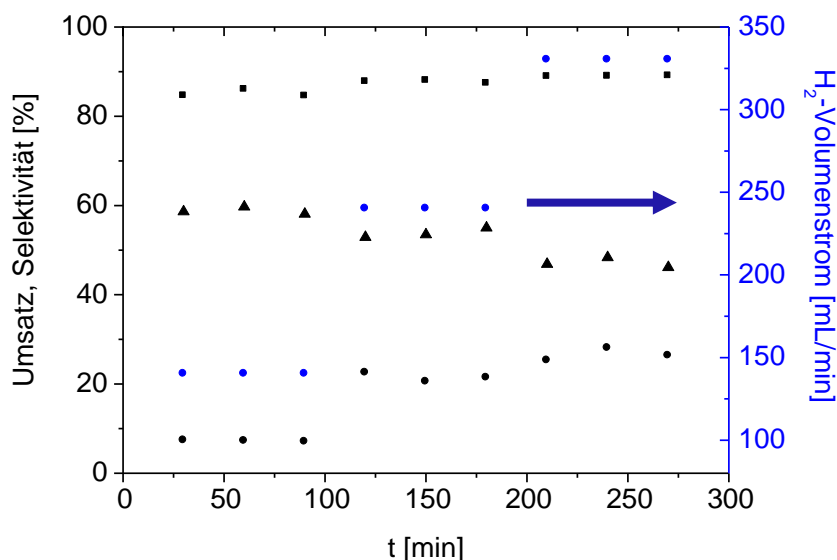


Abbildung 36. Abhängigkeit des Umsatzes (■) und der Selektivitäten zu Hydroxyaceton (▲) und zu 1,2-Propandiol (●) von dem Wasserstoffvolumenstrom (●) in der Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃. Reaktionsbedingungen: 2 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 10 mL/h 40 Ma.%ige Glycerollösung, 245 °C, 1 Atmosphäre, 140 – 330 mL/min H₂.

Durch eine Erhöhung des Wasserstoffvolumenstroms wird die Selektivität zu 1,2-Propandiol von 7 % bei einem Volumenstrom von 140 mL/min auf 26 % bei einem Volumenstrom von 330 mL/min erhöht. Gleichzeitig nimmt die Selektivität zu Hydroxyaceton ab, so dass die Summe der Selektivitäten hinsichtlich Hydroxyaceton und 1,2-Propandiol annähernd konstant bleibt. Dieser Effekt fällt jedoch eher gering aus, so dass selbst bei einem Wasserstoffvolumenstrom von 330 mL/min als Hauptprodukt Hydroxyaceton erhalten wird. Daher ist zu einer weiteren Steigerung der Selektivität zu 1,2-Propandiol eine Erhöhung des Reaktionsdrucks gegenüber einer weiteren Erhöhung des Wasserstoffstroms zu bevorzugen. Auf den Einfluss des Reaktionsdrucks auf die Selektivitäten an dem Katalysator Cu/SiO₂ wird in dem nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.

5.3.3 Der Katalysator Cu/SiO₂

5.3.3.1 Einfluss von Druck, Temperatur und Wasserstoffvolumenstrom

Neben dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ wurde auch der Katalysator Cu/SiO₂ in der Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase eingesetzt, wobei der Einfluss des Drucks, der Temperatur sowie der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs untersucht wird (Tabelle 30).

Tabelle 30. Umsatz und Selektivitäten zu 1,2-Propandiol, Ethandiol und Hydroxyaceton an dem Katalysator Cu/SiO₂_IT_0,05 in Abhängigkeit des Drucks, des Wasserstoffvolumenstroms und der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 5 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung.

Druck [bar]	Umsatz [%]	S _{1,2-PDO} [%]	S _{Ethandiol} [%]	S _{HA} [%]
1 ^a	93	28	2	62
10 ^a	91	77	3	12
15 ^a	92	82	3	12
15 ^b	93	88	3	6
15 ^c	100	85	3	6

^a 245 °C, 240 mL/min H₂

^b 245 °C, 300 mL/min H₂

^c 255 °C, 300 mL/min H₂

Wird die Reaktion bei einer Temperatur von 245 °C gegen atmosphärischen Druck durchgeführt, wird bei einem Umsatz von 93 % eine Selektivität zu 1,2-Propandiol von 28 % erhalten, während der entsprechende Wert für Hydroxyaceton 62 % beträgt. Da 1,2-Propandiol, das Hydrierprodukt von Hydroxyaceton, das gewünschte Produkt darstellt, wird versucht, dessen Selektivität durch eine Erhöhung des Reaktionsdrucks zu maximieren. Durch eine Erhöhung des Drucks auf 10 bar wird die Selektivität zu 1,2-Propandiol wie zu erwarten auf 77 % erhöht, wobei gleichzeitig die Selektivität zu Hydroxyaceton auf 12 % abnimmt. Eine erneute Druckerhöhung auf 15 bar hat jedoch keine weitere Verschiebung des Verhältnisses der Selektivitäten zur Folge. Erst durch eine Steigerung des Volumenstroms an Wasserstoff von 240 auf 300 mL/min erreicht man wie schon an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ beobachtet eine erneute geringfügige Erhöhung der Selektivität zu 1,2-Propandiol auf 88 %.

Durch die Variation des Drucks sowie des Wasserstoffvolumenstroms lässt sich der Umsatz jedoch nicht beeinflussen. Wird unter Beibehaltung des Drucks von 15 bar und des Wasserstoffvolumenstroms von 300 mL/min die Reaktionstemperatur auf 255 °C erhöht, wird bei einem vollständigen Umsatz eine Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol von 85 % erhalten. Neben geringen Anteilen an Ethandiol und Hydroxyaceton in der flüssigen Phase können als weitere Reaktionsprodukte mit Selektivitäten von 0,8 % bzw. 1,4 % CO₂ und Propan nachgewiesen werden.

5.3.3.2 Einfluss der spezifischen Kupferoberfläche

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Aktivität und der spezifischen Kupferoberfläche der jeweils eingesetzten Cu/SiO₂-Katalysatoren zu untersuchen, wurden unter Variation der Beladung, der Präparationsmethode bzw. der Präparationsbedingungen verschiedene Cu/SiO₂-Katalysatoren präpariert, die anschließend mit N₂O-Chemisorption im Hinblick auf ihre spezifische Kupferoberfläche charakterisiert wurden (Tabelle 31).

Tabelle 31: Mittels N₂O-Chemisorption bestimmte spezifische Kupferoberflächen unterschiedlicher Cu/SiO₂-Katalysatoren.

Katalysator	Reduktionstemperatur [°C]	Beladung [Ma.%]	O _{Cu} [m ² /g]
5Cu/SiO ₂ _IW	400	5	1,1
10Cu/SiO ₂ _IW	400	10	1,5
20Cu/SiO ₂ _IW	400	20	1,4
20Cu/SiO ₂ _IW	600	20	1,0
Cu/SiO ₂ _IT_0,015	600	-	2,5
Cu/SiO ₂ _IT_0,05	600	-	3,9
Cu/SiO ₂ _IT_0,2	600	-	3,5

Während die spezifischen Kupferoberflächen der Katalysatoren, deren Präparation über incipient wetness erfolgte, nur geringfügig zwischen 1,0 und 1,5 m²/g variieren, werden mittels Ionentausch Katalysatoren mit spezifischen Kupferoberflächen von bis zu 3,9 m²/g erhalten. Mit Blick auf die niedrige Kupferkonzentration der Präparationslösung von 0,05 mol/L im Fall dieses Katalysators und der damit verbundenen vermutlichen niedrigen Beladung ist von einer höheren Dispersität im Fall der Katalysatorpräparation mittels Ionentausch verglichen mit der Methode der incipient wetness auszugehen. Die Cu/SiO₂-

Katalysatoren mit unterschiedlichen spezifischen Kupferoberflächen werden in der Umsetzung von Glycerol in der Gasphase eingesetzt, wobei aufgrund des niedrigen Drucks von einer Atmosphäre vor allem die Dehydratisierung des Glycerols zu Hydroxyacetone stattfindet. Die hierbei erhaltene Turn-Over-Number für jeden Cu/SiO₂-Katalysator wird mit der spezifischen Kupferoberfläche korreliert. Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 37 vorgenommen.

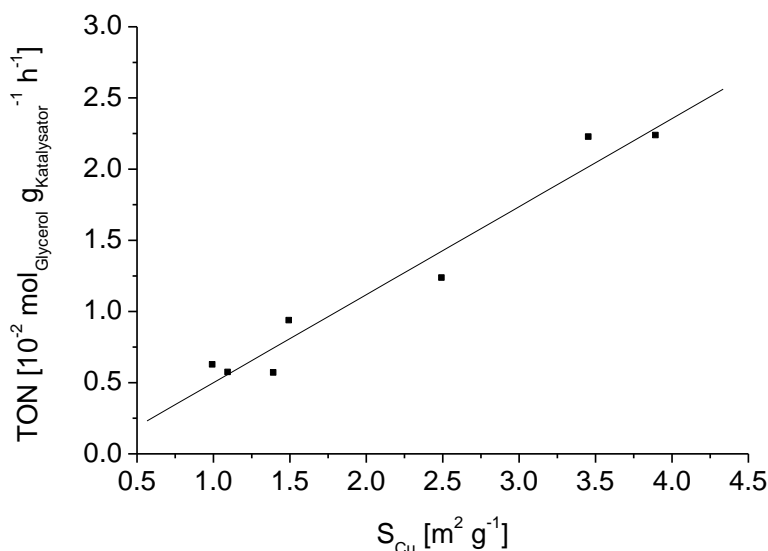


Abbildung 37. Abhängigkeit der Turn-Over-Number der Dehydratisierung von Glycerol von der spezifischen Kupferoberfläche der verwendeten Cu/SiO₂-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 1 g Cu/SiO₂, 1 Atmosphäre, 5 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 245 °C, 240 mL/min H₂.

Abbildung 37 macht einen linearen Zusammenhang zwischen der Turn-Over-Number und der spezifischen Kupferoberfläche deutlich. Dieser lässt darauf schließen, dass die Dehydratisierung des Glycerols an der Kupferoberfläche des Katalysators selbst stattfindet und hierfür nicht wie in der Literatur diskutiert [10, 14, 24] saure Zentren verantwortlich sind. Ein Mechanismus, der die Dehydratisierung von Glycerol in der Gasphase an Kupferzentren berücksichtigt, wurde von Sato et al. vorgeschlagen [36]. Hierbei wird eine Kupfer-Alkoxid-Spezies diskutiert, deren Bildung durch die Spaltung der C-O-Bindung einer primären Hydroxylgruppe des Glycerols erfolgt.

Wird anstelle einer wässrigen Glycerollösung wässriges Hydroxyacetone als Eduktlösung verwendet, so kann die Katalysatoraktivität in der Hydrierung von Hydroxyacetone in Abhängigkeit der spezifischen Kupferoberfläche des Katalysators bestimmt werden. Eine

entsprechende Auftragung ist in Abbildung 38 dargestellt, wobei wie schon für die Dehydratisierung von Glycerol ein linearer Zusammenhang zwischen der Turn-Over-Number und der spezifischen Kupferoberfläche festzustellen ist.

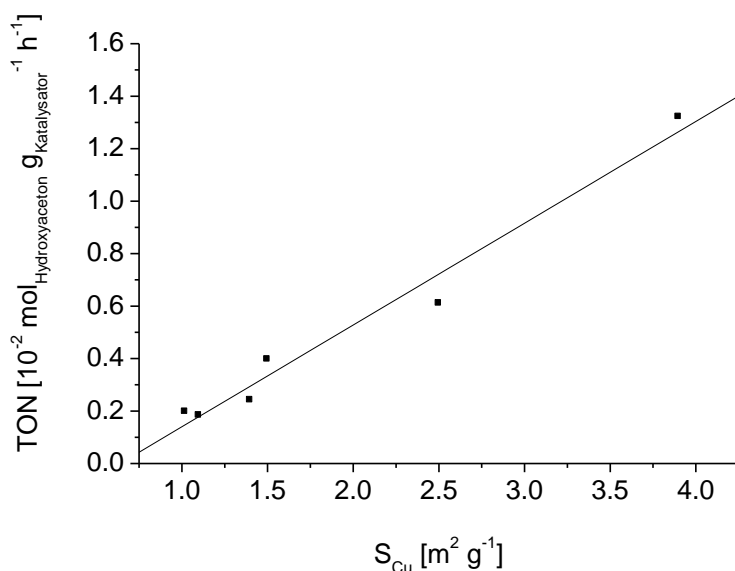


Abbildung 38. Abhängigkeit der Turn-Over-Number der Hydrierung von Hydroxyacetone von der spezifischen Kupferoberfläche der verwendeten Cu/SiO₂-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 2 g Cu/SiO₂, 1 Atmosphäre, 10 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Hydroxyacetone-lösung, 245 °C, 240 mL/min H₂.

5.3.4 Darstellung von 1,3-Propandiol

Kurosaka et al. konnten an einem Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysator in der diskontinuierlichen Hydrogenolyse von Glycerol Ausbeuten an 1,3-Propandiol von bis zu 24 % erreichen, wobei als Lösungsmittel 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon zum Einsatz kam [43]. Mit Blick auf die Umweltverträglichkeit ist die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel wünschenswert. Zudem ist die kontinuierliche Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase mit dem Zielprodukt 1,3-Propandiol in der Literatur bereits bekannt, wobei sich jedoch nur geringe Ausbeuten von bis zu 27 % erzielen lassen [44]. Daher soll der Katalysator Pt/WO₃/ZrO₂ zur kontinuierlichen Darstellung von 1,3-Propandiol aus Glycerol zum Einsatz kommen, wobei zunächst der Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysator verwendet wird, dessen Träger durch die Imprägnierung von ZrO₂ mit (NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀) · n H₂O präpariert wurde (s. Kapitel 4.1.2). Eine Auftragung des Umsatzes sowie der Selektivitäten zu den Hauptprodukten in

Abhängigkeit der Reaktionstemperatur ist in Abbildung 39 vorgenommen. Zur besseren Übersicht wurde die Selektivität zu Acrolein und dessen Hydrierprodukten Allylalkohol, Propionaldehyd und 1-Propanol zusammengefasst. In Kapitel 8.4.11.3 des Anhangs sind die Werte für die einzelnen Produkte angegeben.

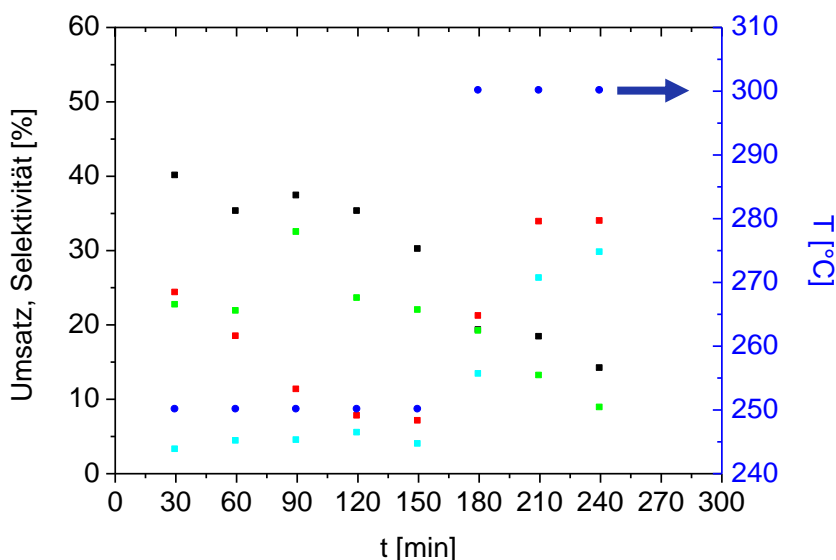


Abbildung 39. Umsatz (■) sowie Selektivität zu 1,2-Propandiol (■), 1,3-Propandiol (■) und Acrolein, Allylalkohol, Propionaldehyd und 1-Propanol (■) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (●). Reaktionsbedingungen: 1 g Pt/WO₃/ZrO₂, 300 mL/min H₂, 5 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 10 bar.

Bei einer Reaktionstemperatur von 245 °C ist zu Beginn der Reaktion ein Umsatz von 25 % zu erzielen. Jedoch nimmt dieser Wert innerhalb der nächsten 2 h sehr stark auf lediglich 8 % ab, so dass von einer extremen Desaktivierung des Katalysators auszugehen ist. Dass diese Desaktivierung möglicherweise auf den Austrag einer Aktivkomponente aus dem Katalysatorsystem zurückzuführen ist, deutet die blaue Farbe der Produktlösung an. Im Hinblick auf die Selektivität ist festzustellen, dass der entsprechende Wert für 1,2-Propandiol zwar mit der Reaktionszeit kontinuierlich abnimmt, jedoch bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C 1,2-Propandiol stets das Hauptprodukt darstellt. Die Selektivität hinsichtlich 1,3-Propandiol nimmt mit knapp 25 % bei 250 °C einen konstanten Wert an. Acrolein sowie dessen Hydrierprodukte lassen sich hingegen nur in geringen Mengen nachweisen. Wird die Reaktionstemperatur auf 300 °C erhöht, so nimmt der Umsatz stark auf knapp 40 % zu. Allerdings führt der Temperaturanstieg zu einer deutlichen Verschiebung im Selektivitätsmuster. So nimmt die Selektivität zu 1,2-Propandiol weiterhin ab, während

vermehrt Acrolein, Propionaldehyd und Allylalkohol gebildet werden. Auch die Selektivität zu 1,3-Propandiol verringert sich stark auf ca. 10 %. Bei der erhöhten Reaktionstemperatur wird folglich nicht nur die Dehydratisierung des Glycerols zu 3-Hydroxypropionaldehyd, welches zwar nicht nachgewiesen werden konnte, jedoch die wahrscheinlichste Vorläuferverbindung für 1,3-Propandiol darstellt, sondern auch die weitere Dehydratisierung des Aldehyds zu Acrolein katalysiert. Acrolein wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wiederum teilweise zu Allylalkohol, Propionaldehyd und 1-Propanol hydriert, wobei die Summe der Selektivitäten zu diesen Produkten 30 % beträgt. Somit sind zur Optimierung der Ausbeute an 1,3-Propandiol Temperaturen von unter 300 °C nötig.

Zur Erhöhung der Katalysatorstabilität wurde ein Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysator präpariert, wobei das WO₃ nicht durch Imprägnierung des ZrO₂ mit einer wässrigen Lösung von (NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀) · n H₂O gefolgt von einem Kalzinierungsschritt auf den Träger aufgebracht wurde, sondern vielmehr frisch gefälltes Zirkoniumhydroxid zur Imprägnierung mit einer wässrigen Lösung von (NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀) · n H₂O herangezogen wurde. In Abbildung 40 sind der Umsatz sowie die Selektivitäten zu den Hauptprodukten an dem so erhaltenen Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysator in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und des Volumenstroms an wässriger Glycerollösung dargestellt.

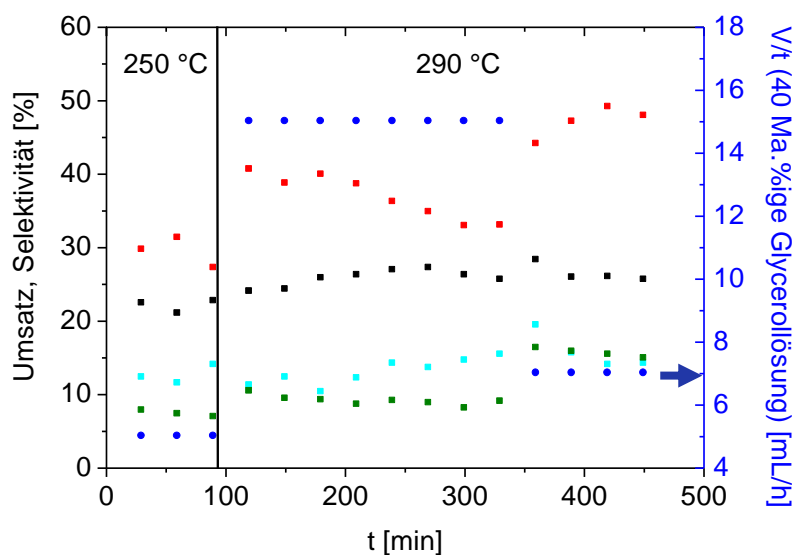


Abbildung 40. Umsatz (■) sowie Selektivität zu 1,2-Propandiol (■), 1,3-Propandiol (■) und Acrolein, Allylalkohol, Propionaldehyd und 1-Propanol (■) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und des Glycerolvolumenstroms (●). Reaktionsbedingungen: 1 g Pt/WO₃/ZrO₂, 300 mL/min H₂, 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 10 bar.

Zunächst wurden mit einer Temperatur von 250 °C und einem Volumenstrom der wässrigen Glycerollösung von 5 mL/h die Bedingungen gewählt, die auch an dem alternativ präparierten Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysator zu Beginn eingestellt wurden. Wie anhand von Abbildung 40 deutlich wird, kann durch den Wechsel der Präparationsweise die Katalysatorstabilität erheblich erhöht werden. So ist über die gesamte Reaktionszeit von 450 min keine drastische Desaktivierung des Katalysators zu erkennen. Allerdings ist für einen Glycerolstrom von 15 mL/h eine vergleichsweise geringe Umsatzabnahme mit zunehmender Reaktionszeit zu beobachten. Sowohl der Umsatz als auch alle Selektivitäten erreichen verglichen mit den Werten, die für die erste Probe an dem alternativ präparierten Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysator genommen wurde, ähnliche Werte. So wird auch für das Zielprodukt 1,3-Propandiol mit 15 % eine vergleichbare Selektivität erreicht. Wird die Temperatur auf 290 °C und der Volumenstrom an Glycerollösung auf 15 mL/h erhöht, so ist eine geringe Umsatzerhöhung zu verzeichnen. Eine Verringerung des Volumenstroms auf 7 mL/h hat eine erneute Zunahme des Umsatzes zur Folge, so dass nun ein Wert von ca. 50 % erzielt wird. Gleichzeitig nimmt jedoch die Selektivität zu Acrolein und seinen Hydrierprodukten zu. Dies ist wohl auf die geringere Katalysatorbelastung zurückzuführen, so dass es häufiger zur Readsorption des 3-Hydroxypropionaldehyds und somit zu einer erneuten Dehydratisierung zu Acrolein kommt.

Insgesamt erscheint die Ausbeute an 1,3-Propandiol an dem Katalysator Pt/WO₃/ZrO₂ in der Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase begrenzt. So betrug die maximal erzielte Selektivität hinsichtlich 1,3-Propandiol 25 %. Dieser Wert wurde jedoch bei einem niedrigen Umsatz von ca. 10 % erhalten. Zwar kann der Umsatz durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder eine Verringerung des Glycerolvolumenstroms gesteigert werden, jedoch ist dies gleichzeitig mit einer Abnahme der Selektivität bezüglich 1,3-Propandiol bei gleichzeitiger Zunahme der Selektivität zu Acrolein und seinen Hydrierprodukten verbunden. Die von Kurosaka an dem Katalysator Pt/WO₃/ZrO₂ im Satzbetrieb erreichte Ausbeute an 1,3-Propandiol von 24 % kann im Fall der Verwendung dieses Katalysators im kontinuierlichen Betrieb in der Gasphase nicht erzielt werden.

6. Zusammenfassung

Im Hinblick auf die Endlichkeit fossiler Rohstoffe müssen in Zukunft Wege gefunden werden, Wertschöpfungsketten auf der Basis von Biomasse zu etablieren. Als möglicher Ansatz bietet sich hierbei die Verwendung von Glycerol an, das als Koppelprodukt der stetig

wachsenden Produktion von Biodiesel aus pflanzlichen Ölen anfällt und daher als nahezu idealer nachhaltiger Rohstoff zur Herstellung einer breiten Produktpalette anzusehen ist. Ein Beispiel hierfür stellt die Hydrogenolyse von Glycerol zu 1,3-Propandiol bzw. 1,2-Propandiol dar.

Mit Blick auf die in der Literatur bekannten Aktivmetalle für die Hydrogenolyse von Glycerol wurden im Rahmen dieser Arbeit Ruthenium und Kupfer für die Darstellung von 1,2-Propandiol sowie Platin für die Darstellung von 1,3-Propandiol ausgewählt. Die Umsetzung von Glycerol zu 1,2-Propandiol wurde sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase durchgeführt, während für die Synthese von 1,3-Propandiol ausschließlich letztere Betriebsweise ausgewählt wurde.

Unter den für die Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase im Satzbetrieb verwendeten Rutheniumkatalysatoren zeichnet sich Ru/TiO₂ durch eine erheblich höhere Aktivität im Vergleich zu Ru/C aus. Hierbei spielt die Wahl der Rutheniumvorläuferverbindung (Rutheniumacetylacetonat oder Rutheniumchlorid) im Hinblick auf die Ausbeute an 1,2-Propandiol keine Rolle. Während unter Verwendung der Ru/TiO₂-Katalysatoren nahezu vollständige Umsätze erzielt werden können, stellt die Selektivität zu 1,2-Propandiol den limitierenden Faktor für eine hohe Ausbeute dar. So ist eine Abnahme der Selektivität hinsichtlich 1,2-Propandiol mit längeren Reaktionszeiten und daher mit steigendem Umsatz zu beobachten. Mit zunehmenden Reaktionszeiten werden somit vermehrt Nebenprodukte wie Ethandiol und 1-Propanol erhalten. Darüber hinaus lässt sich die Kohlenstoffbilanz unter Berücksichtigung aller per HPLC bzw. GC detektierten flüssigen Produkte nicht schließen, was eine Bildung gasförmiger Produkte vermuten lässt. Wird Glycerol in der Gasphase an dem Katalysator Ru/TiO₂ kontinuierlich umgesetzt, so ist in Bezug auf die Selektivität zu 1,2-Propandiol die gleiche Tendenz zu beobachten: Durch eine Verringerung des Verhältnisses aus dem Massenstrom an Glycerol und der Katalysatormasse kann der Umsatz erheblich gesteigert werden, was jedoch eine deutliche Abnahme der Selektivität zu Hydroxyaceton und 1,2-Propandiol zur Folge hat. Somit ist die Ausbeute an 1,2-Propandiol an Rutheniumkatalysatoren unabhängig von der Betriebsweise auf vergleichsweise niedrige Werte von ca. 25 % limitiert.

Im Hinblick auf die Hydrogenolyse von Glycerol im Satzbetrieb an Kupferkatalysatoren in der flüssigen Phase lassen sich an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃ unter verglichen mit den Katalysator Ru/TiO₂ identischen Reaktionsbedingungen deutlich niedrigere Umsätze von maximal 25 % und somit geringe Raum-Zeit-Ausbeuten nach einer Reaktionszeit von 7 h erhalten. Während eine Erhöhung der anfänglichen Glycerolkonzentration, also eine

Verringerung des Wasseranteils im Reaktionsgemisch, zu einer deutlichen Zunahme der Raum-Zeit-Ausbeute führt, hat eine Variation des Wasserstoffdrucks nur sehr geringe Auswirkungen auf den Umsatz und die Selektivitäten zur Folge.

Die vergleichsweise niedrige Aktivität des Katalysators $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Satzbetrieb kann jedoch durch eine kontinuierliche Durchführung der Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase erheblich gesteigert werden. So kann vollständiger Umsatz erzielt werden. Sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase ist an dem Katalysator $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Gegensatz zu den Rutheniumkatalysatoren keine bzw. nur eine geringe Abnahme der Selektivität zu 1,2-Propandiol mit steigenden Umsätzen zu beobachten. Vielmehr können in der flüssigen Phase Selektivitäten hinsichtlich 1,2-Propandiol von ca. 80 % erreicht werden, so dass sich ähnliche Ausbeuten wie an dem Katalysator Ru/TiO_2 von ca. 20 % erzielen lassen.

Unter einer Auswahl an industriellen Kupferkatalysatoren, die sich hinsichtlich ihrer Kupferbeladung sowie der Trägermaterialien unterscheiden, weist der Katalysator CuO/ZnO in der Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase im Satzbetrieb die höchste Aktivität auf. Hierbei kann die Aktivität der industriellen Kupferkatalysatoren mit der spezifischen Kupferfläche, die per N_2O -Chemisorption für alle Katalysatoren ermittelt wurde, korreliert werden.

Aufgrund der hohen Aktivität des CuO/ZnO -Katalysators wurde im Folgenden der Einfluss der Präparationsmethode von CuO/ZnO -Katalysatoren auf den Umsatz und die Selektivität untersucht. Als Methoden der Wahl erweist sich hierbei die Oxalat-Gel-Methode und die Präparation des Katalysators durch Cofällung. So lassen sich an diesen Katalysatoren Raum-Zeit-Ausbeuten von bis zu $11 \text{ g}_{1,2\text{-PDO}}/(\text{g}_{\text{Cu}}\cdot\text{h})$ realisieren. Im Gegensatz hierzu wird an einem CuO/ZnO -Katalysator, dessen Präparation durch Fällung auf ZnO erfolgt, eine deutlich niedrigere Aktivität beobachtet. Unabhängig von der Präparationsmethode ist bei allen CuO/ZnO -Katalysatoren eine starke Desaktivierung zu beobachten. Besonders deutlich fällt dies bei dem Katalysator auf, der per Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde. Als Ursache für die Desaktivierung dieses Katalysators kann durch Röntgendiffraktometrie und N_2O -Chemisorptionsmessungen eine Zunahme der ZnO -Kristallitgröße bzw. eine Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche im Verlauf der Reaktion festgestellt werden. Anhand von kontinuierlich durchgeführten Experimenten in der flüssigen Phase lässt sich insbesondere das Aufheizen des Katalysators auf die Reaktionstemperatur als kritische Phase mit Blick auf die Katalysatorstabilität identifizieren. Eine Durchführung der Hydrogenolyse von Glycerol im Satzbetrieb in der flüssigen Phase an dem CuO/ZnO -Katalysator, der mittels der Oxalat-Gel-

Methode präpariert wurde, unter Verwendung einer 50 Ma.%igen Glycerollösung in Wasser bzw. 1,2-Butandiol legt den Schluss nahe, dass die Desaktivierung des Katalysators besonders stark in der Gegenwart von Wasser ausgeprägt ist. So wird im Fall der wässrigen Glycerollösung verglichen mit 1,2-Butandiol als Lösungsmittel unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen ein erheblich niedrigerer Umsatz erhalten. Gleichzeitig wird im wässrigen System eine stärkere Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche beobachtet. Somit lässt sich die Verringerung der spezifischen Kupferoberfläche auf die Gegenwart von Wasser im Reaktionsgemisch zurückführen, welches als unvermeidliches Koppelprodukt bei der Hydrogenolyse von Glycerol anfällt. Daher stellte eine Erhöhung der Katalysatorstabilität gegenüber Wasser ein vorrangiges Ziel der folgenden Arbeiten dar, welches durch die Präparation eines Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators durch die Cofällung der Metallnitrate realisiert werden konnte. So lässt sich die Verbesserung der Katalysatorstabilität durch den Zusatz von Ga₂O₃ anhand der erfolgreichen, erneuten Katalysatorverwendung feststellen. Da anhand der Charakterisierungsmethoden wie XPS, TPR, REM-EDX und XRD kein eindeutiger elektronischer Einfluss des Ga₂O₃ auf das Aktivmetall Kupfer bzw. keine Mischoxidphasen beobachtet werden können, ist davon auszugehen, dass der stabilisierende Einfluss von Ga₂O₃ auf eine Separation der Kupferpartikel durch Ga₂O₃ zurückzuführen ist, die das Sintern der Kupferpartikel unter den Reaktionsbedingungen, insbesondere in der Gegenwart von Wasser, verhindert, so dass verglichen mit den Literaturwerten extrem hohe Raum-Zeit-Ausbeuten von bis zu 22 g_{1,2-PDO}/(g_{Cu}·h) erreicht werden können.

Zur Verdeutlichung der Rolle der spezifischen Kupferoberfläche im Bezug auf die Katalysatoraktivität wurde die Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase an Cu/SiO₂-Katalysatoren kontinuierlich durchgeführt. An diesen Katalysatoren lässt sich unter einem Wasserstoffdruck von 15 bar bei vollständigem Umsatz eine Selektivität zu 1,2-Propandiol von 85 % erzielen. Weiterhin kann über einen Reaktionszeitraum von mehreren Stunden keine Desaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Durch die Variation der Präparationsmethode bzw. der Präparationsbedingungen können Cu/SiO₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen spezifischen Kupferoberflächen erhalten und diese mit der Katalysatoraktivität in beiden Teilschritten der Hydrogenolyse von Glycerol korreliert werden. Sowohl für den ersten Teilschritt, die Dehydratisierung des Glycerols zu Hydroxyacetone, als auch für den zweiten Teilschritt, nämlich dessen Hydrierung zu 1,2-Propandiol, wird ein linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen Kupferoberfläche und der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Somit konnte verdeutlicht werden, welche

entscheidende Rolle die spezifische Kupferoberfläche in Bezug auf die Katalysatoraktivität spielt.

An den verwendeten Rutheniumkatalysatoren kann 1,3-Propandiol nur in Spuren, an den Kupferkatalysatoren gar nicht als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Um dennoch 1,3-Propandiol aus Glycerol zu gewinnen, wurde daher der Katalysator $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ präpariert und dieser für die kontinuierlich durchgeführte Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase verwendet. Jedoch kann nur eine geringe Selektivität zu 1,3-Propandiol (28 %) erhalten werden, die mit zunehmendem Umsatz weiter abnimmt, so dass die Ausbeute (10%) an 1,3-Propandiol an diesem Katalysator in der Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase beschränkt zu sein scheint.

7. Literaturverzeichnis

- [1] European Biodiesel Board: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>.
- [2] Brandner, A.; Lehnert, K.; Bienholz, A.; Lucas, M.; Claus, P. *Top. Catal.* **2009**, 52(3), 278 – 287.
- [3] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5253 – 5277.
- [4] C. J. Sullivan, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2002**.
- [5] Ralf Bock, Dissertation **2004**, TU Braunschweig.
- [6] S.-A. Jun, C. Moon, C.-H. Kang, S. W. Kong, B.-I. Sang, Y. Um, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2010**, 161, 491 – 501.
- [7] Patent WO 9905085.
- [8] US Patent 4642394.
- [9] Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 645 – 649.
- [10] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.* **2006**, 240, 213 – 221.
- [11] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A General* **2007**, 329, 30 – 35.
- [12] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A General* **2007**, 318, 244 – 251.
- [13] M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, B. L. A. Prabhavathi Devi, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Appl. Catal. A General* **2009**, 354, 82 – 87.
- [14] A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Catal. Lett.* **2008**, 120, 307 – 311.
- [15] J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen, X. Li, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1458 – 1464.
- [16] E. Maris, R. Davis, *J. Catal.* **2007**, 249, 328 – 337.
- [17] J. Feng, J. Wang, Y. Zhou, H. Fu, H. Chen, X. Li, *Chem Lett.* **2007**, 36, 1274 – 1275.
- [18] E. Maris, W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *J. Catal.* **2007**, 251, 281 – 294.
- [19] L. Ma, D. He, L. Zhanping, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 2489 – 2495.
- [20] L. Ma, D. He, *Top. Catal.* **2009**, 52, 834 – 844.
- [21] L. Ma, D. He, *Catal. Today* **2010**, 149, 148 – 156.
- [22] Z. Yuan, P. Wu, J. Gao, X. Lu, Z. Hou, X. Zheng, *Catal. Lett.* **2009**, 130, 261 – 265.

- [23] L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, *Appl. Catal. A General* **2009**, 367, 93 – 98.
- [24] S. Wang, H. Liu, *Catal. Lett.* **2007**, 117, 62 – 67.
- [25] M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Catal. Lett.* **2008**, 126, 119 – 124.
- [26] L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Z. Zeng, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, 83, 1670-1675.
- [27] M. Dasari, P. Kiatsimkul, W. Sutterlin, G. Suppes, *Appl. Catal. A* **2005**, 281, 225 – 231.
- [28] C. Liang, Z. Ma, L. Ding, J. Qiu, *Catal. Lett.* **2009**, 130, 169 – 176.
- [29] L. Meher, R. Gopinath, S. Naik, A. Dalai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48(4), 1840 – 1846.
- [30] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5090 – 5099.
- [31] T. Jiang, Y. Zhou, S. Liang, H. Liu, B. Han, *Green Chem.* **2009**, 11, 1000 – 1006.
- [32] C. Montassier, J. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Appl. Catal. A General* **1995**, 121, 231 – 244.
- [33] C. Chiu, A. Tekeei, W. Sutterlin, J. Ronco, G. Suppes, *AIChE J.* **2008**, 54, 2456 – 2463.
- [34] Patent WO 2009/145691.
- [35] Patent O. Franke, A. Stankowiak **2008**, DE 10 2006 050 751.
- [36] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A* **2008**, 347, 186 – 191.
- [37] S. Sato, M. Akiyama, K. Inui, M. Yokota, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 560 – 561.
- [38] M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A General* **2009**, 371, 60 – 66.
- [39] M. Bizukoje, D. Dietz, J. Sun, A.-P. Zeng, *Bioprocess Biosyst. Eng.* **2010**, 33, 507 – 523.
- [40] A.-P. Zeng, H. Biebl, H. Schlieker, W.-D. Deckwer, *Enzyme Microb. Technol.* **1993**, 15, 770 – 773.
- [41] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunitomi, K. Tomishige, *Green Chem.* **2007**, 9, 582 – 588.
- [42] Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environmental* **2010**, 94, 318 – 326.

- [43] T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Naribayashi, Y. Sasaki, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1360 – 1363.
- [44] L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G. Ding, Y. Li, *Catal. Lett.* **2009**, 131, 312 – 320.
- [45] M. V. Twigg, M. S. Spencer, *Appl. Catal. A General* **2001**, 212, 161 – 174.
- [46] R. Hughes, *Deactivation of Catalysts*, Academic Press, New York, **1994**.
- [47] M. S. Spencer, *Nature* **1986**, 323, 685 – 687.
- [48] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2003**, 86, 77 – 80.
- [49] J. T. Sun, I. S. Metcalfe, M. Sahibzada, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 3868 – 3872.
- [50] J. S. Campbell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **1970**, 9, 588 – 595.
- [51] Sloczynski, J. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, 115 – 121.
- [52] M. Yasuyuki, I. Hideomi, *Appl. Catal. B: Environmental* **2009**, 91, 524 – 532.
- [53] J. Tovir, P. Ramirez de la Piscina, J. L. G. Fierro, N. Homs, *Appl. Catal. B: Environmental* **2001**, 29, 207 – 215.
- [54] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, M. Takeuchi, K. Moriya, T. Watanabe, M. Kawai, T. Kakumoto, *Chem. Lett.* **1993**, 1079 – 1080.
- [55] X.-M. Liu, Z.-F. Yan, G.-Q. Lu, *Chinese Journal of Chemistry* **2006**, 24, 172 – 176.
- [56] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl. Catal. A: General* **1996**, 138, 311 – 318.
- [57] J. Sloczynski, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek, *Appl. Catal. A: General* **2006**, 310, 127 – 137.
- [58] B. Kusserow, S. Schimpf, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 289-299.
- [59] Q. Sun, Y.-L. Zhang, H.-Y. Chen, J.-F. Deng, D. Wu, S.-Y. Chen, *J. Catal.* **1997**, 167, 92 – 105.
- [60] S. Rao, A. Walters, M. Vannice, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2086 – 2092.
- [61] J.-W. Bae, H. Potdar, S.-H. Kang, K.-W. Jun, *Energy & Fuels* **2008**, 22, 223-230.
- [62] A. Gervasini, S. Bennici, *Appl. Catal. A General* **2005**, 281, 199 – 205.
- [63] S. Doniach, M. Sunjic, *J. Phys. C* **1970**, 3, 285 – 291.
- [64] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, *Science* **1981**, 211, 1121 – 1125.
- [65] Y. Li, B. Xu, Y. Fan, N. Feng, A. Qiu, J. Mao, J. He, H. Yang, Y. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, 216, 107 – 114.
- [66] M. Kurtz, N. Bauer, C. Büscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. A. Fischer, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2004**, 92, 49 – 52.

- [67] W. X. Pan, R. Cao, D. L. Roberts, G. L. Griffin, *J. Catal.* **1988**, *114*, 440 – 446.
- [68] G. C. Chinchin, K. C. Waugh, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1986**, *25*, 101 – 107.
- [69] K. Tohji, A. Ueno, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5671 – 5676.
- [70] R. G. Hermann, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko, T. P. Kobylinski, *J. Catal.* **1979**, *56*, 407 – 429.
- [71] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3747 – 3754.
- [72] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl. Catal. A General* **2001**, *218*, 235 – 240.
- [73] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, E. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal. A General* **1996**, *137*, 327 – 348.
- [74] H. Masanori, O. Shiro, H. Yasunori, I. Michio, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 797 – 801.
- [75] N. S. McIntyre, M. G. Cook, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2208 – 2213.
- [76] J.P. Tobin, W. Hirschwald, J. Cunningham, *Application of Surf. Sci.* **1983**, *16*, 441 – 452.
- [77] G. J. Schön, *Electr. Spectroscopy and Rel. Phenomena* **1973**, *2*, 75 – 86.
- [78] D.A. Simonetti, E.L. Kunkes and J.A. Dumesic, *J. Catal.* **2007**, *247*, 298 – 306.
- [79] R.R. Soares, D.A. Simonetti and J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3982 – 3985.
- [80] J. N. Cheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7298 – 7318.
- [81] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, *418*, 964 – 967.
- [82] D.-Q. Zheng, T.-M. Guo, H. Knapp, *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *129*, 197 – 209.

8. Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

a	stöchiometrischer Faktor
A	Anzahl
AAS	Atom-Absorptions-Spektroskopie
BET	Brunauer, Emmet und Teller
B(2 Θ)	Linienbreite bei der Hälfte der Peakhöhe
c	Konzentration
d	Kristallit- bzw. Partikeldurchmesser
dest.	destilliert
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EU	Europäische Union
EXAFS	extended x-ray absorption fine structure
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IT	Ionentausch
IW	incipient wetness
Kat.	Katalysator
Ma. %	Massenprozent
MFC	Massendurchflussregler
m	Masse
M	molar
n	Stoffmenge
N _A	Avogadro-Konstante
O	Oberfläche
PTT	Polytrimethylenterephthalat
REM	Rasterelektronenmikroskop
RI	Brechungsindex
RIU	Refractive Index Units
RT	Raumtemperatur

RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
S	Selektivität
SMSI	strong metal support interaction
t	Zeit
T	Temperatur
TEM/HRTEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TON	Turn-Over-Number
TPR	Temperatur programmierte Reduktion
UV	ultraviolett
UVU	UV Units
X	Umsatz
XPS	röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Griechische Symbole

λ	Wellenlänge
Θ	Bragg-Winkel

Indices

aq	gelöst
erw	erwartet
exp	experimentell
Gly	Glycerol
HA	Hydroxyaceton
Kat	Katalysator
max	am Maximum
OF	Oberfläche
1,2-PDO	1,2-Propandiol
um	umgesetzt
0	anfänglich

8.2 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1. Darstellung von Biodiesel aus pflanzlichen Ölen.
- Abbildung 2. Glycerol als Plattformchemikalie [3].
- Abbildung 3. Darstellung von 1,2-Propandiol aus Propen nach dem Chlorhydrinprozess.
- Abbildung 4. Darstellung von 1,3-Propandiol aus Acrolein.
- Abbildung 5. Bildung von 1,2-Propandiol aus Glycerol über Glyceraldehyd und Pyruvaldehyd nach Maris [16].
- Abbildung 6. Bildung von 1,2-Propandiol aus Glycerol durch dessen Dehydratisierung zu Hydroxyaceton und anschließender Hydrierung nach Dasari [27].
- Abbildung 7. Bildung von 1,2-Propandiol aus Glycerol über Glycidol nach Wang [24].
- Abbildung 8. Bildung von Hydroxyaceton aus Glycerol nach Sato [36].
- Abbildung 9. Bildung von 1,3-Propandiol aus Glycerol sowie mögliche Nebenreaktionen nach Huang [43].
- Abbildung 10. Bildung von Ethandiol aus Glycerol über Glyceraldehyd und Glycolaldehyd nach Maris [16].
- Abbildung 11. HPLC-Chromatogramm einer Reaktionslösung.
- Abbildung 12. Gaschromatogramm eines Gemisches aus 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol und Glycerol.
- Abbildung 13. Selektivität zu 1,2-Propandiol in Abhängigkeit des Umsatzes an verschiedenen Ru-Katalysatoren.
- Abbildung 14. Einfluss des Drucks auf den Umsatz und die Selektivität zu 1,2-Propandiol an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃.
- Abbildung 15. Abhängigkeit der Turn-Over-Number von der spezifischen Kupferoberfläche verschiedener industrieller Kupferkatalysatoren.
- Abbildung 16. Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität zu 1,2-Propandiol an dem CuO/ZnO-Katalysator KL 1945 von der Reaktionstemperatur.
- Abbildung 17. Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität zu 1,2-Propandiol an dem CuO/ZnO-Katalysator, der per Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, von der Reaktionstemperatur.
- Abbildung 18. Per N₂O-Chemisorption ermittelte spezifische Kupferoberflächen des CuO/ZnO-Katalysators, der nach der Oxalat-Gel-Methode präpariert wurde, nach der Reaktion in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

- Abbildung 19. Röntgendiffraktogramme des nach der Oxalat-Gel-Methode präpariertem CuO/ZnO-Katalysators vor und nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.
- Abbildung 20. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators vor und nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.
- Abbildung 21. Röntgendiffraktogramme des per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators nach der Verwendung in der Hydrogenolyse einer 50 Ma.%igen Glycerollösung in Wasser bzw. 1,2-Butandiol.
- Abbildung 22. Vergleich der zeitlichen Umsatzverläufe an einem CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator, einem Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator und einem recycelten Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator in reinem Glycerol sowie einem Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator in 90 Ma.%iger Glycerollösung.
- Abbildung 23. Zeitlicher Umsatzverlauf an dem Katalysator CuO/ZnO/Ga₂O₃ bei erhöhtem Glycerol/Katalysator-Verhältnis.
- Abbildung 24. Zeitlicher Umsatzverlauf an einem ungewaschenen und einem gewaschenen Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator.
- Abbildung 25. Vergleich der zeitlichen Umsatzverläufe an einem CuO/ZnO/Ga₂O₃- und einem CuO/ZnO-Katalysator in einer 90 Ma.%igen Glycerollösung.
- Abbildung 26. Vergleich der zeitlichen Umsatzverläufe an einem Cu/ZnO/Ga₂O₃- und einem Cu/ZnO-Katalysator in einer 50 Ma.%igen wässrigen Glycerollösung.
- Abbildung 27. TPR eines durch Cofällung präparierten CuO/ZnO-Katalysators bzw. CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators.
- Abbildung 28. XRD eines kalzinierten CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators sowie eines kalzinierten und reduzierten Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators und eines Cu/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators nach dessen Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.
- Abbildung 29. Röntgeninduzierte Photoelektronenspektren des CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysators vor und nach dessen Reduktion in einem Wasserstoffstrom sowie nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol. Die Spektren wurden auf 1 normiert.

- Abbildung 30. REM-Aufnahmen der Katalysatoren CuO/ZnO und CuO/ZnO/Ga₂O₃ vor und nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.
- Abbildung 31. Zeitlicher Verlauf des Umsatzes und der Selektivitäten zu 1,2-Propandiol und Hydroxyaceton an dem Cu/ZnO-Katalysator KL 1945.
- Abbildung 32. Zeitlicher Verlauf des Umsatzes und der Selektivitäten zu 1,2-Propandiol und Hydroxyaceton an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃.
- Abbildung 33. Zeitlicher Verlauf der Selektivitäten zu CO₂ und Propan an dem Cu/ZnO-Katalysator KL 1945.
- Abbildung 34. Umsatzabhängigkeit der Selektivität zu Hydroxyaceton, 1,2-Propandiol und Ethandiol an dem Katalysator Ru/TiO₂ in der Gasphase.
- Abbildung 35. Umsatz, Selektivität zu 1,2-Propandiol und Selektivität zu Hydroxyaceton in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur in der Gasphase an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃.
- Abbildung 36. Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten zu Hydroxyaceton und zu 1,2-Propandiol von dem Wasserstoffvolumenstrom in der Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase an dem Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃.
- Abbildung 37. Abhängigkeit der Turn-Over-Number der Dehydratisierung von Glycerol von der spezifischen Kupferoberfläche der verwendeten Cu/SiO₂-Katalysatoren.
- Abbildung 38. Abhängigkeit der Turn-Over-Number der Hydrierung von Hydroxyaceton von der spezifischen Kupferoberfläche der verwendeten Cu/SiO₂-Katalysatoren.
- Abbildung 39. Umsatz sowie Selektivität zu 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol und Acrolein, Allylalkohol, Propionaldehyd und 1-Propanol in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.
- Abbildung 40. Umsatz sowie Selektivität zu 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol und Acrolein, Allylalkohol, Propionaldehyd und 1-Propanol in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und des Glycerolvolumenstroms.

8.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.	Literaturübersicht über Umsätze, Selektivitäten bezüglich 1,2-Propandiol sowie Raum-Zeit-Ausbeuten an verschiedenen Rutheniumkatalysatoren in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und anfänglicher Glycerolkonzentration.
Tabelle 2.	Literaturübersicht über Umsätze, Selektivitäten bezüglich 1,2-Propandiol sowie Raum-Zeit-Ausbeuten an verschiedenen Kupferkatalysatoren in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und anfänglicher Glycerolkonzentration.
Tabelle 3.	Mittels TEM bestimmte Rutheniumpartikelgröße d_{Ru} der Katalysatoren $RuCl_3/TiO_2$, $Ru(acac)_3/TiO_2$, $RuCl_3/C$ und $Ru(acac)_3/C$.
Tabelle 4.	Umsatz, Selektivität zu 1,2-Propandiol und Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol in Abhängigkeit der anfänglichen Glycerolkonzentration an dem Katalysator $Cu/ZnO/Al_2O_3-\gamma-Al_2O_3$. Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 140 mL wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H_2 , 7 h.
Tabelle 5.	Umsatz, Selektivität zu 1,2-Propandiol und Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol an verschiedenen auf Tonerden geträgerten Kupferkatalysatoren. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H_2 , 7 h.
Tabelle 6.	Übersicht über die verwendeten industriellen Kupferkatalysatoren sowie deren mittels N_2O -Chemisorption ermittelten spezifischen Kupferoberflächen O_{Cu} .
Tabelle 7.	Umsätze, Raum-Zeit-Ausbeuten und Selektivitäten zu 1,2-Propandiol an verschiedenen industriellen Kupferkatalysatoren. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H_2 , 7 h.
Tabelle 8.	Umsatz an Glycerol und Selektivität zu 1,2-Propandiol sowie Raum-Zeit-Ausbeute an verschiedenen CuO/ZnO -Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H_2 , 7 h.
Tabelle 9.	Einfluss des CuO -Gehalts des per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO -Katalysators auf den Umsatz, die Selektivität zu 1,2-Propandiol und die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO , 50 bar H_2 , 200 °C, 7 h.
Tabelle 10.	Einfluss der Katalysatormasse sowie der Reaktionszeit und der Reaktions-

temperatur auf den Umsatz, die Selektivität zu 1,2-Propandiol und die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol an verschiedenen CuO/ZnO-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol bzw. wässrige Glycerollösung, 3 – 7 g CuO/ZnO, 200 °C, 50 bar H₂, 5,5 – 12 h.

- Tabelle 11. Stabilität verschiedener Cu/ZnO-Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Glycerol. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol bzw. Glycerollösung, 3 g Katalysator, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.
- Tabelle 12. Theoretische und per ICP-OES ermittelte Zusammensetzung von CuO/ZnO-Katalysatoren, die nach der Oxalat-Gel-Methode bzw. durch Cofällung präpariert wurden.
- Tabelle 13. Größe der CuO-, ZnO- und Cu-Kristallite des nach der Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators vor und nach der Hydrogenolyse von Glycerol.
- Tabelle 14. Mit Hilfe von N₂O-Chemisorption bestimmte spezifische Kupferoberflächen unterschiedlicher CuO/ZnO-Katalysatoren vor und nach der Hydrogenolyse von Glycerol. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol bzw. Glycerollösung, 3 g Katalysator, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.
- Tabelle 15. Umsatz und Selektivität zu 1,2-Propandiol an dem mittels Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysator in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Reaktionsbedingungen: 140 mL einer 50 Ma.%igen Lösung von Glycerol in Wasser bzw. 1,2-Butandiol, 3 g CuO/ZnO, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.
- Tabelle 16. Per N₂O-Chemisorption ermittelte spezifische Kupferoberflächen sowie röntgendiffraktometrisch bestimmte mittlere Kristallitdurchmesser des per Oxalat-Gel-Methode präparierten CuO/ZnO-Katalysators nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol mit Wasser bzw. 1,2-Butandiol als Lösungsmittel.
- Tabelle 17. Umsatz und Selektivität zu 1,2-Propandiol sowie Raum-Zeit-Ausbeuten an 1,2-Propandiol an einem CuO/ZnO/Ga₂O₃-Katalysator in Abhängigkeit der anfänglichen Glycerolkonzentration sowie der Katalysatormasse. Reaktionsbedingungen: 177 g Glycerol bzw. wässrige Glycerollösung, 2,8 g – 7 g Katalysator, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.
- Tabelle 18. Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz und die Selektivität zu 1,2-Propandiol sowie die Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol an einem

	Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ -Katalysator. Reaktionsbedingungen: 177 g 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 2,8 g Katalysator, 50 bar H ₂ , 7 h.
Tabelle 19.	Recycling des Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ -Katalysators. Reaktionsbedingungen: 177 g 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 2,8 g Katalysator, 50 bar H ₂ , 200 °C, 7 h.
Tabelle 20.	Langzeitstabilität des Katalysators Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ . Reaktionsbedingungen: 0,3 g Katalysator, 8 g 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 50 bar H ₂ , 200 °C, 5 h.
Tabelle 21.	Temperatur am Maximum des Reduktionspeaks T _{max} , erwartete und experimentell bestimmte Stoffmenge an umgesetzten Wasserstoff sowie Reduktionsgrad der Katalysatoren CuO/ZnO und CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃ .
Tabelle 22.	Theoretische und per ICP-OES ermittelte Zusammensetzung des Katalysators CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃ vor und nach dessen Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.
Tabelle 23.	Mittels EDX bestimmte Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche der Katalysatoren CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃ und CuO/ZnO vor und nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol.
Tabelle 24.	Umsatz, Selektivität zu 1,2-Propandiol und zu Hydroxyaceton in stationärem Zustand sowie die Raum-Zeit-Ausbeute an verschiedenen Kupfer- und Ruthenium-katalysatoren im kontinuierlichen Betrieb in der flüssigen Phase. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 35 bar H ₂ -Gegendruck, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 30 (KL 1945 und Cu/ZnO) bzw. 125 mL/min H ₂ (Ru/TiO ₂ und Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -γ-Al ₂ O ₃).
Tabelle 25.	Selektivitäten zu CO ₂ , Propan und Ethan an verschiedenen Kupfer- und Rutheniumkatalysatoren im kontinuierlichen Betrieb in der flüssigen Phase. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 35 bar H ₂ -Gegendruck, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 30 (KL 1945 und Cu/ZnO (OGM)) bzw. 125 mL/min H ₂ (Ru/TiO ₂ und Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -γ-Al ₂ O ₃).
Tabelle 26.	Theoretische CO ₂ -Konzentration in der flüssigen Phase in Abhängigkeit des Katalysators.
Tabelle 27.	Umsatz an Hydroxyaceton sowie die Selektivitäten zu 1,2-Propandiol, Ethanol, CO ₂ und Propan an dem Cu/ZnO-Katalysator KL 1945 in der

- kontinuierlichen Betriebsweise in der flüssigen Phase. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 35 bar H₂-Gegendruck, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Hydroxyacetone-lösung, 300 mL/min H₂.
- Tabelle 28. Einfluss der Versuchsdauer auf den Umsatz und die Selektivität zu 1,2-Propandiol und Hydroxyacetone an dem Cu/ZnO-Katalysator KL 1945 in der kontinuierlichen Betriebsweise in der flüssigen Phase. Reaktionsbedingungen: 240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 300 mL/min H₂.
- Tabelle 29. Mittels N₂O-Chemisorption ermittelte spezifische Kupferoberflächen O_{Cu} des Cu/ZnO-Katalysators KL 1945 vor und nach der Verwendung in der Hydrogenolyse von Glycerol in kontinuierlicher Betriebsweise in der flüssigen Phase.
- Tabelle 30. Umsatz und Selektivitäten zu 1,2-Propandiol, Ethandiol und Hydroxyacetone an dem Katalysator Cu/SiO₂-IT_0,05 in Abhängigkeit des Drucks, des Wasserstoffvolumenstroms und der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 5 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung.
- Tabelle 31. Mittels N₂O-Chemisorption bestimmte spezifische Kupferoberflächen unterschiedlicher Cu/SiO₂-Katalysatoren.

8.4 Experimentelles

8.4.1 Übersicht aller verwendeten Substanzen

Liste der zur Katalysatorpräparation verwendeten Trägermaterialien

Trägermaterial	Bezeichnung	Hersteller
Aktivkohle	SX 1G	Norit Nederland B.V.
γ -Al ₂ O ₃	-	Alfa Aesar
K-Tetrasilicite	-	Prof. Kadir Yurdakoc Dokuz Eylul Universität Izmir

Trägermaterial	Bezeichnung	Hersteller
Li-Hectorit	-	Prof. Kadir Yurdakoc Dokuz Eylul Universität Izmir
Li-Taimiolith	-	Prof. Kadir Yurdakoc Dokuz Eylul Universität Izmir
SiO ₂	Aerolyst 3041	Degussa
TiO ₂	Aerolyst 7711	Degussa
Zirkoniumoxid	-	Carl Roth
ZnO	-	Merck

Liste der zur Katalysatorpräparation verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Reinheit/Gehalt	Hersteller
Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	98 %	Fluka
Ammoniaklösung	5 M	Alfa Aesar
Ammonium-meta-wolframat	99 %	Alfa Aesar
Cu(ac) ₂	98 %	Sigma
Cu(NO ₃) ₂ · 2,5 H ₂ O	98 %	Sigma
Ethanol	99,8 %	Carl Roth
Na ₂ CO ₃	99,5 %	Sigma
NaOH	98 %	Sigma
Na ₂ PtCl ₄	Pt-Gehalt: 50 %	ChemPur
Oxalsäure	97 %	Fluka
Rutheniumacetylacetonat	97 %	Aldrich
Rutheniumchlorid	99,9 %	ABCR
Toluol	99,9%	Carl Roth
Zirkonylchlorid	99,99 %	Sigma
Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	98 %	Sigma

Liste der zur Kalibrierung verwendeten Substanzen

Chemikalie	Reinheit/Gehalt	Hersteller
Acrolein	95 %	Sigma-Aldrich
Allylalkohol	99 %	Aldrich
Ethandiol	98 %	Fluka
Glycerol	99 %	Sigma

Chemikalie	Reinheit/Gehalt	Hersteller
Ethanol	99,8 %	Roth
Hydroxyaceton	90 %	Aldrich
1,2-Propandiol	99 %	Sigma-Aldrich
1,3-Propandiol	99 %	Fluka
1-Propanol	99,5 %	Sigma-Aldrich
2-Propanol	99,95 %	Roth
Propionaldehyd	97 %	Alfa Aesar

Liste der verwendeten Gase

Gas	Reinheit	Hersteller
Argon	99,999 %	Linde
Helium	99,999 %	Linde
1 % N ₂ O in Helium	99,999 %	Air Liquide
Stickstoff	99,999 %	Linde
Wasserstoff	99,999 %	Linde
5 % Wasserstoff in Argon	99,999 %	Air Liquide

8.4.2 Katalysatorenverzeichnis

Übersicht über alle verwendeten Rutheniumkatalysatoren

Rutheniumvorläufer- verbindung	Träger	Präparationsmethode	Katalysator- bezeichnung
Ru(acac) ₃	Aktivkohle	Imprägnierung	Ru(acac) ₃ /C
Ru(acac) ₃	TiO ₂	Imprägnierung	Ru(acac) ₃ /TiO ₂
RuCl ₃	Aktivkohle	incipient wetness	RuCl ₃ /C
RuCl ₃	TiO ₂	incipient wetness	RuCl ₃ /TiO ₂

Übersicht über alle verwendeten Kupferkatalysatoren

Katalysatorbezeichnung	Präparationsmethode	Kupfergehalt [Ma. %]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -γ-Al ₂ O ₃	Fällung	20
Cu/K-Tetrasilicite	Fällung auf Träger	28
Cu/Li-Hectorit	Fällung auf Träger	28

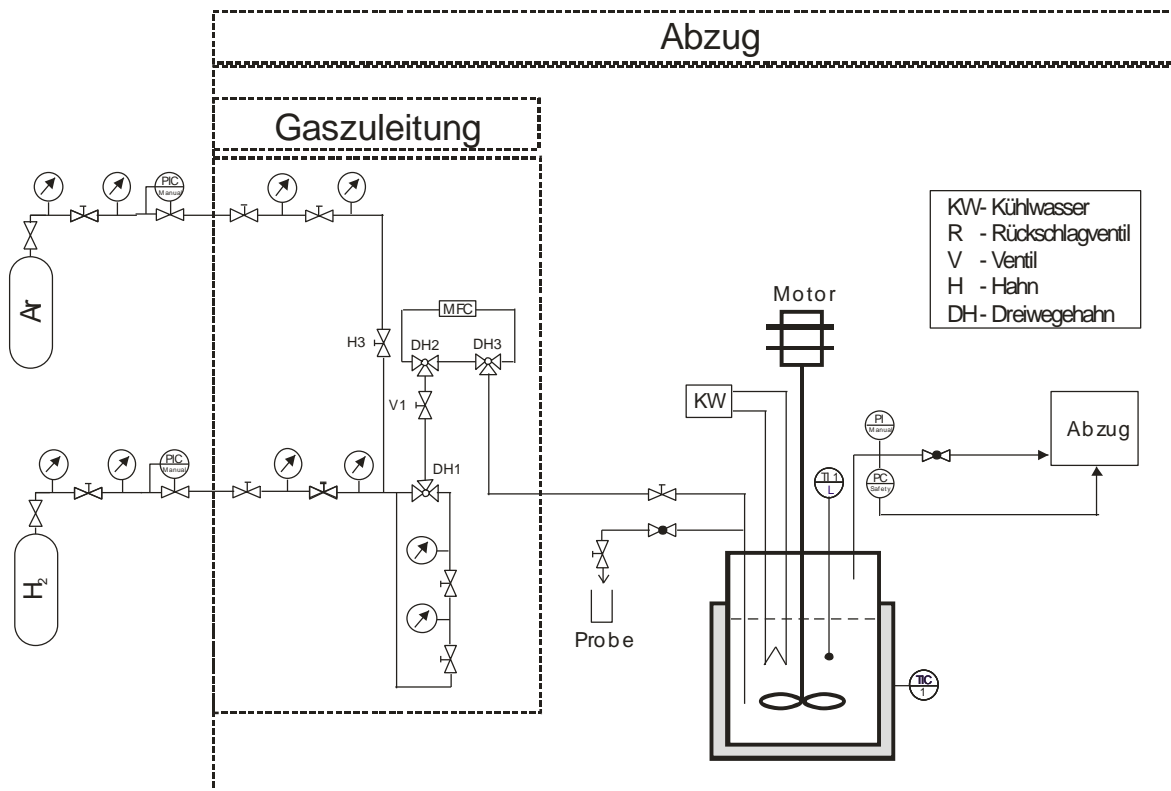
Katalysatorbezeichnung	Präparationsmethode	Kupfergehalt [Ma. %]
Cu/Li-Taimiolith	Fällung auf Träger	28
CuO/ZnO KL 1945	industrieller Katalysator	55
CuO/Cr ₂ O ₃ /BaO	industrieller Katalysator	41
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	industrieller Katalysator	35
CuO/SiO ₂	industrieller Katalysator	65
CuO/SiO ₂ /CaO	industrieller Katalysator	87
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	industrieller Katalysator	31
CuO/ZnO	Oxalat-Gel-Methode	28 ^a
CuO/ZnO	Cofällung	28 ^a
CuO/ZnO	Fällung auf Träger	28
CuO/ZnO	Oxalat-Gel-Methode	21
CuO/ZnO	Oxalat-Gel-Methode	44
CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃	Fällung	24 ^a
5Cu/SiO ₂ _IW	incipient wetness	5
10Cu/SiO ₂ _IW	incipient wetness	10
20Cu/SiO ₂ _IW	incipient wetness	20
20Cu/SiO ₂ _IW	incipient wetness	20
Cu/SiO ₂ _IT_0,015	Ionentausch	-
Cu/SiO ₂ _IT_0,05	Ionentausch	-
Cu/SiO ₂ _IT_0,2	Ionentausch	-

^a per ICP-OES bestimmt.

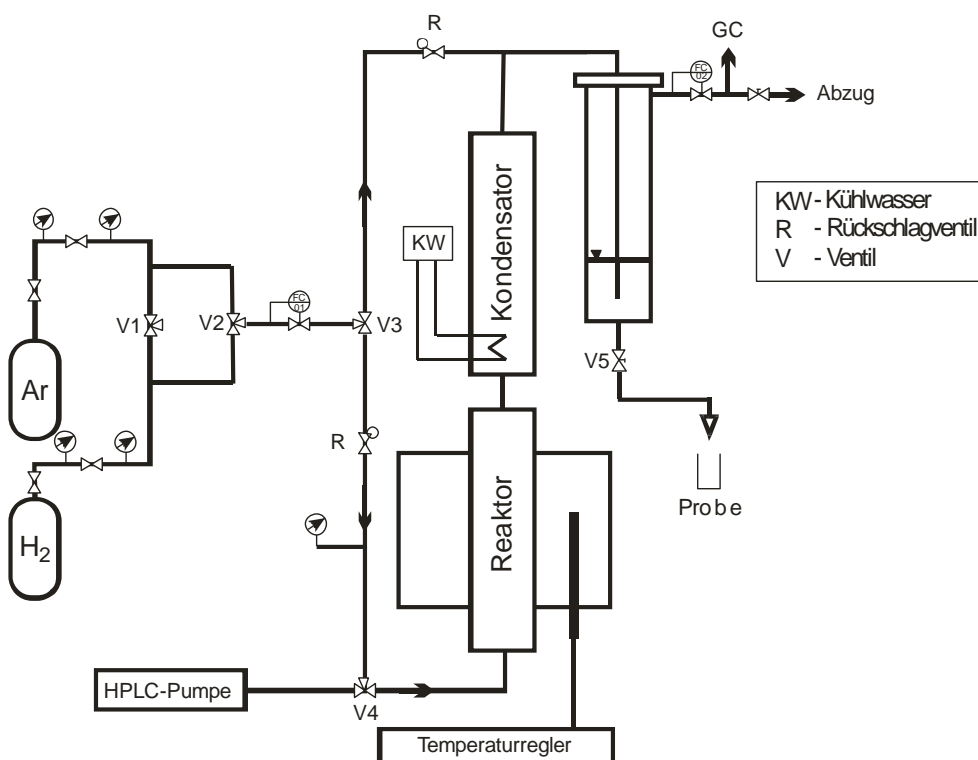
Übersicht über alle verwendeten Platinkatalysatoren

Katalysator	Präparationsmethode	Platingehalt [Ma. %]
Pt/WO ₃ /ZrO ₂	Imprägnierung von ZrO ₂	0,9
Pt/WO ₃ /ZrO ₂	Imprägnierung von Zr(OH) ₄	0,9

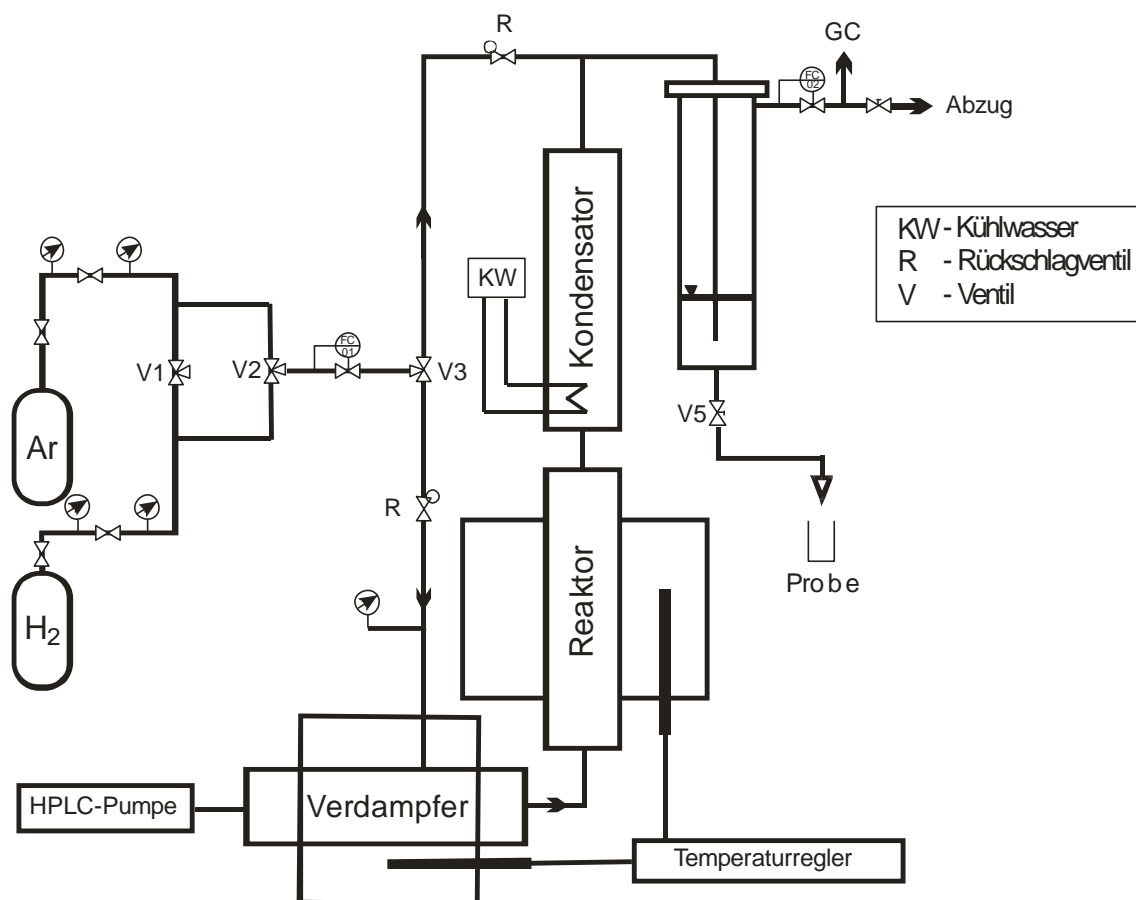
8.4.3 Fließbild des Batch-Reaktors



8.4.4 Fließbild der Apparatur für die flüssige Phase



8.4.5 Fließbild der Gasphasenapparatur



8.4.6 Analytik des Reaktionsgemisches mittels HPLC-Chromatographie

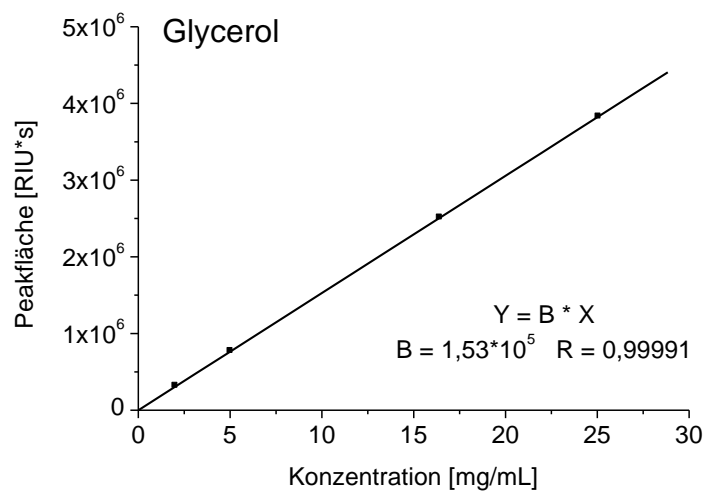
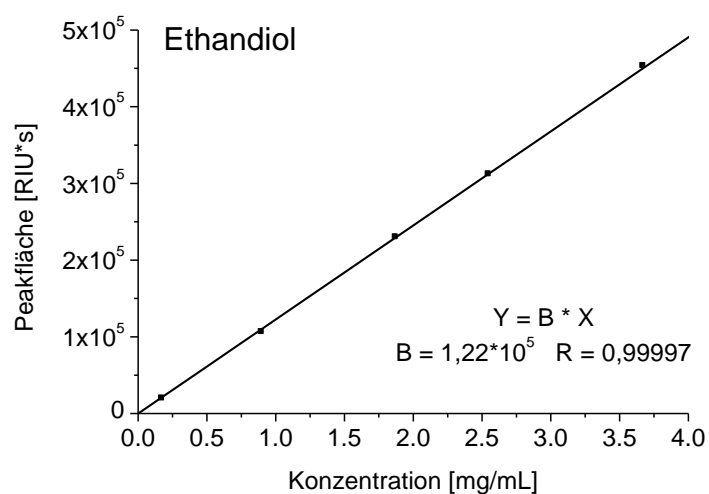
8.4.6.1 Kalibrierung der Referenzsubstanzen für die Analytik mittels HPLC

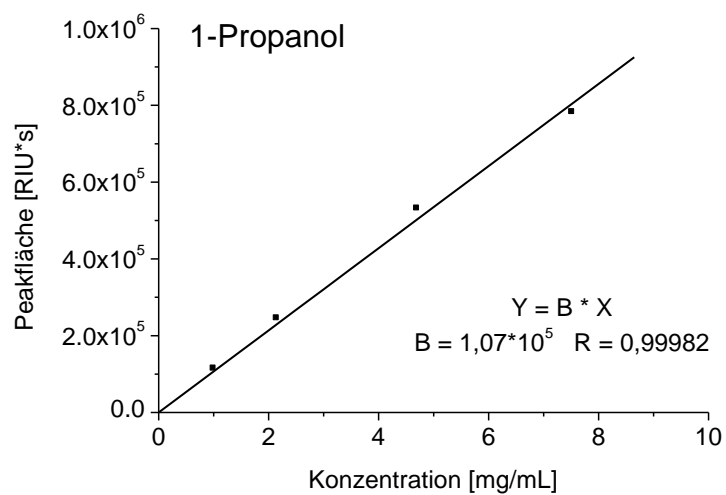
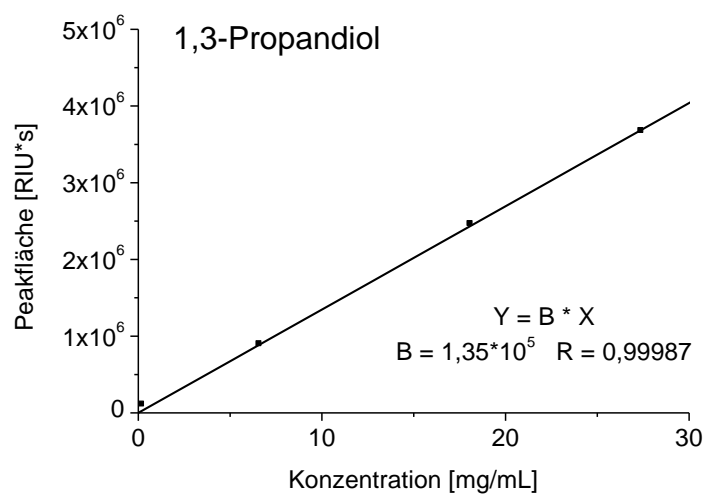
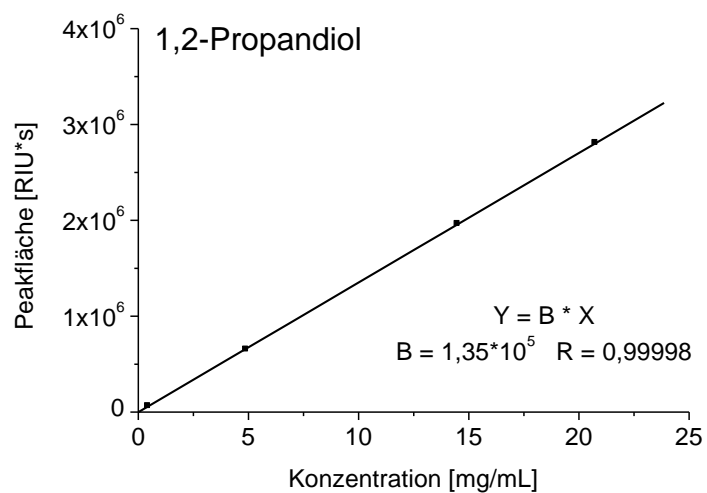
Retentionszeiten aller per HPLC kalibrierten Substanzen sowie der verwendete Detektor.

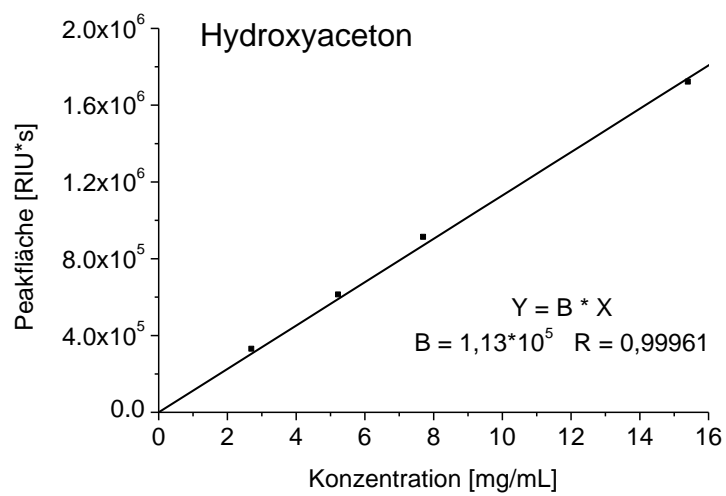
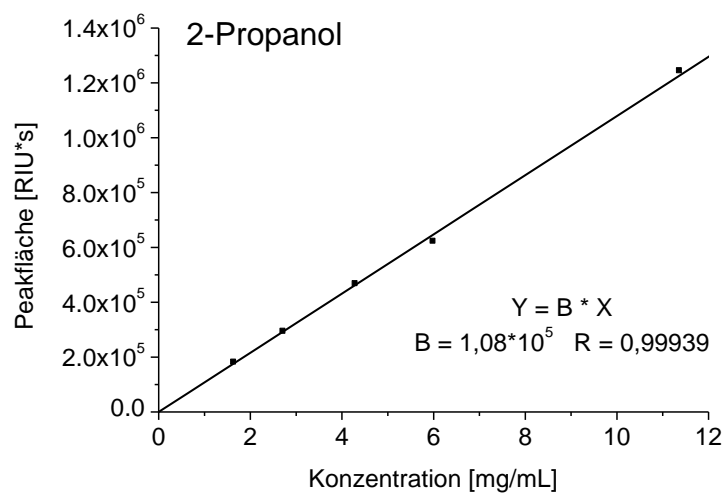
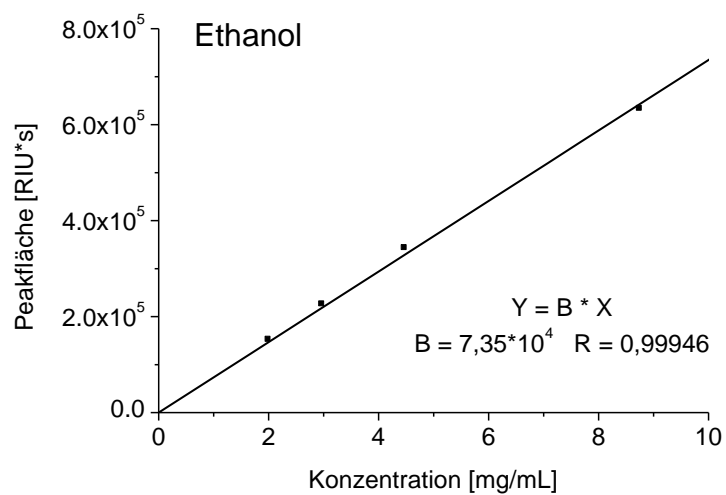
Substanz	Retentionszeit [min]	Detektor
Glycerol	17,1	RI
Ethandiol	21,0	RI
Hydroxyacetone	21,8	UV
1,2-Propandiol	22,3	RI
1,3-Propandiol	22,5	RI
Methanol	23,3	RI
Ethanol	25,9	RI
Allylalkohol	26,6	RI

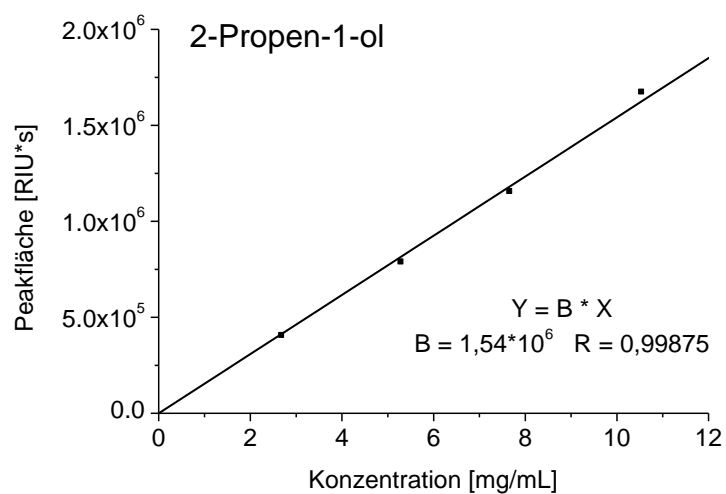
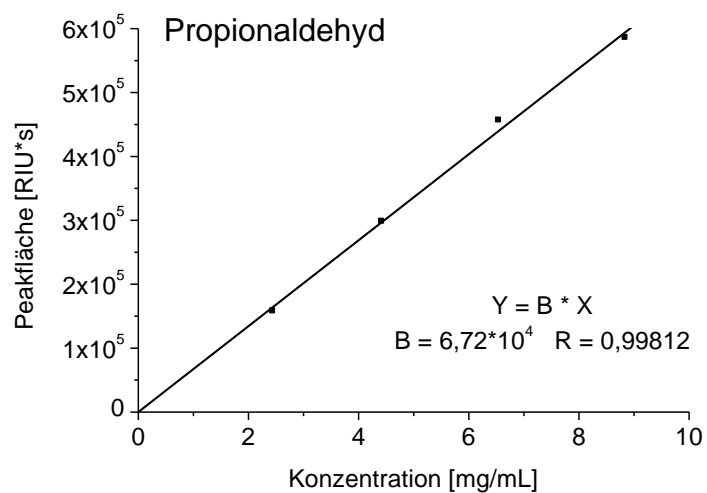
Substanz	Retentionszeit [min]	Detektor
Propionaldehyd	27,7	RI
2-Propanol	28,1	RI
Acrolein	31,7	UV
1-Propanol	34,0	RI

Nachfolgend sind die Kalibriergeraden aller kalibrierten Substanzen aufgeführt.









Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von Ethandiol mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
0,175	19400
0,900	105908
1,875	229523
2,550	311623
3,675	452873

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von Glycerol mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
2,025	316817
5,025	770036
16,425	2512740
25,075	3828400

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von 1,2-Propandiol mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
0,450	59449
4,905	651216
14,500	1960460
20,750	2805870

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von 1,3-Propandiol mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
0,210	106180
6,600	892802
18,100	2461010
27,400	3672400

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von 1-Propanol mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
1,000	114185
2,150	244823
4,700	530874
7,520	781800

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von Ethanol mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
2,000	151438
2,975	225294
4,475	342686
8,750	632570

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von 2-Propanol mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
1,650	179312
2,725	291697
4,300	465582
6,000	620260
11,375	1241760

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von Hydroxyaceton mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
2,725	324968
5,250	608439
7,725	908260
15,425	1716520

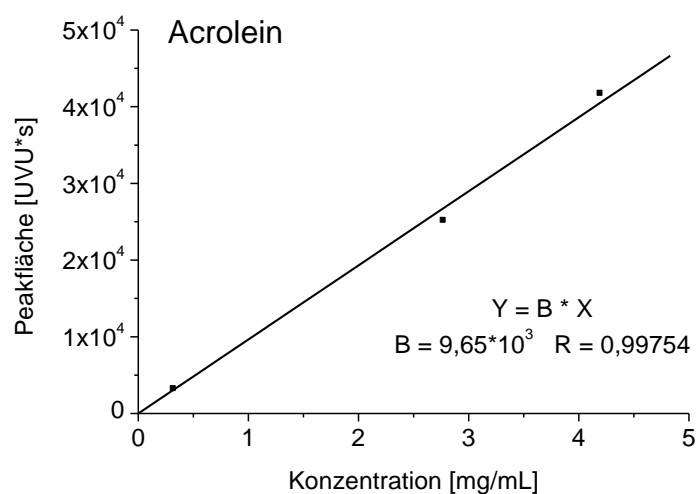
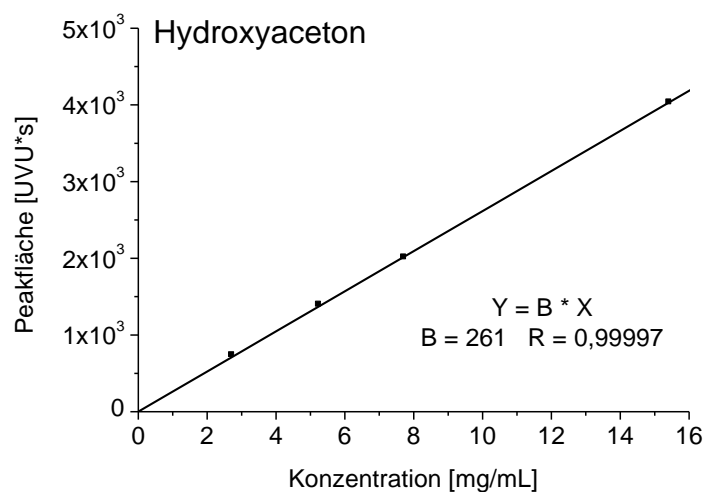
Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von Propionaldehyd mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
2,450	157378
4,425	297579
6,550	455928
8,850	585158

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von Allylkohol mit RI-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [RIU*s]
2,701	402194
5,320	784799
7,675	1151770
10,550	1669598

8.4.6.2 Kalibrierung der Referenzsubstanzen für die Analytik mittels HPLC mit UV-Detektor



Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von Hydroxyaceton mit UV-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [UVU*s]
2,725	734,7
5,250	1393,5
7,725	2009,9
15,425	4030,0

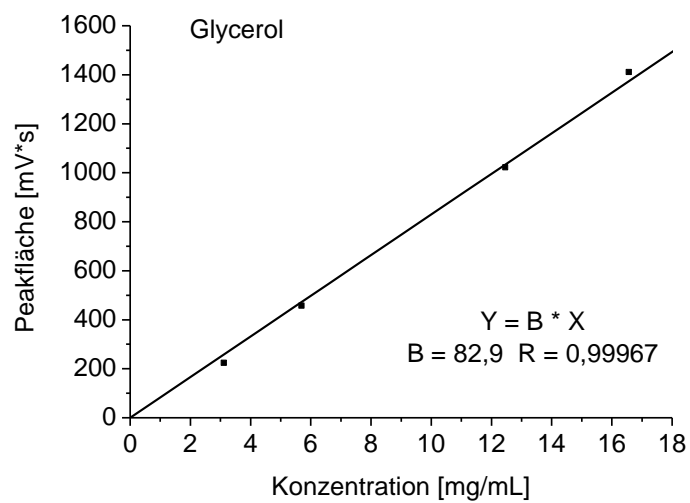
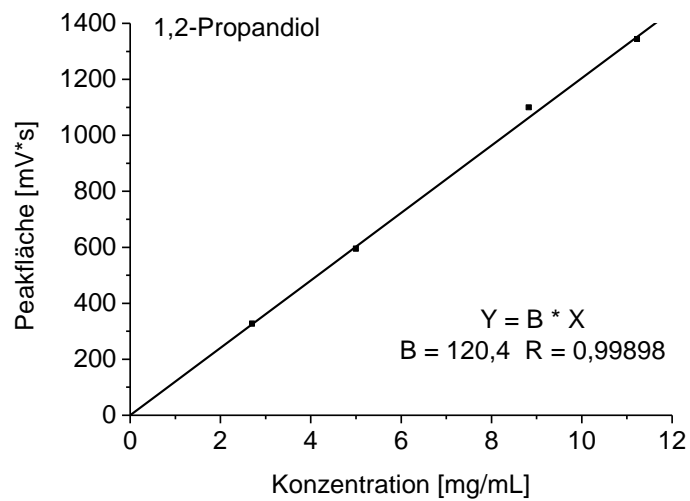
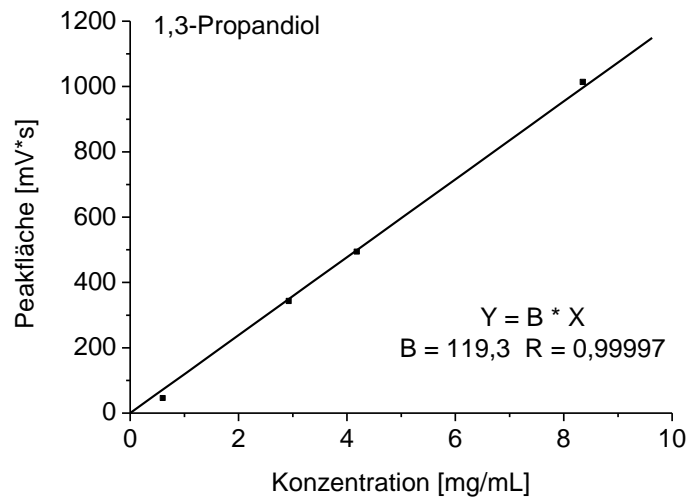
Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von Acrolein mit UV-Detektor

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [UVU*s]
0,325	3155
2,775	25125
4,200	41659

8.4.7 Analytik des Reaktionsgemisches mittels GC

Retentionszeiten der per GC kalibrierten Substanzen.

Substanz	Retentionszeit [min]
1,2-Propandiol	7,4
1,3-Propandiol	8,3
Glycerol	10,8



Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von 1,3-Propandiol

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [mV*s]
0,625	42,0
2,950	339,9
4,200	490,9
8,375	1010,7

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von 1,2-Propandiol

Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [mV*s]
2,725	323,4
5,025	591,0
8,850	1095,4
11,250	1339,2

Konzentrationen und Peakflächen für die Kalibrierung von Glycerol

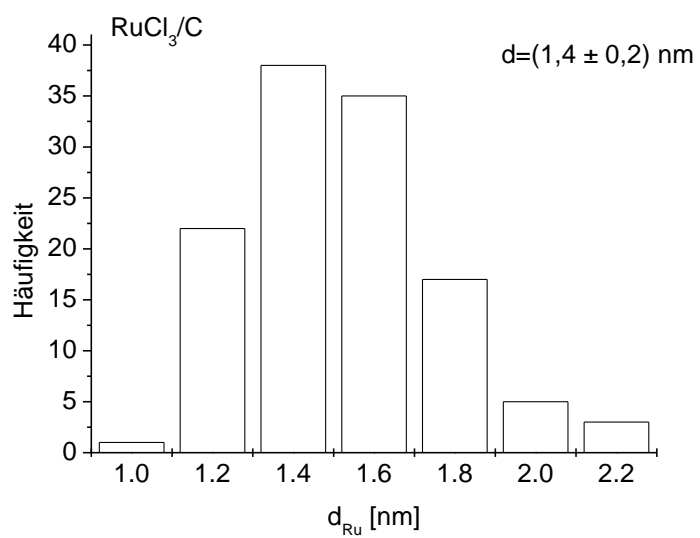
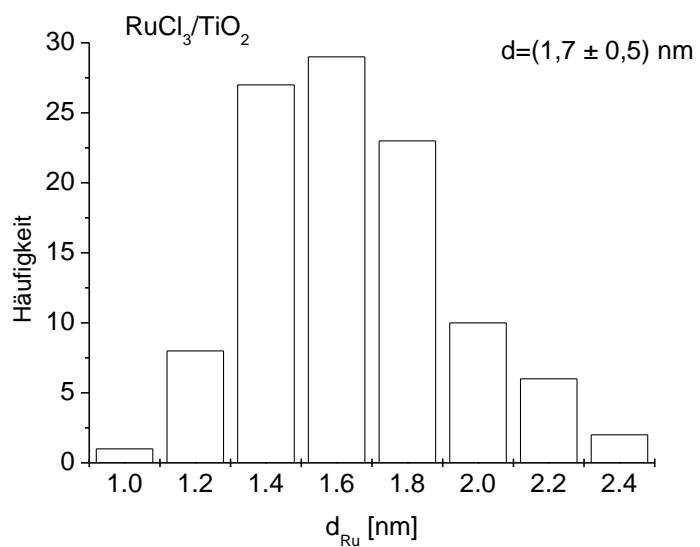
Konzentration [mg/mL]	Peakfläche [mV*s]
3,150	219,7
5,725	453,4
12,500	1017,6
16,600	1406,6

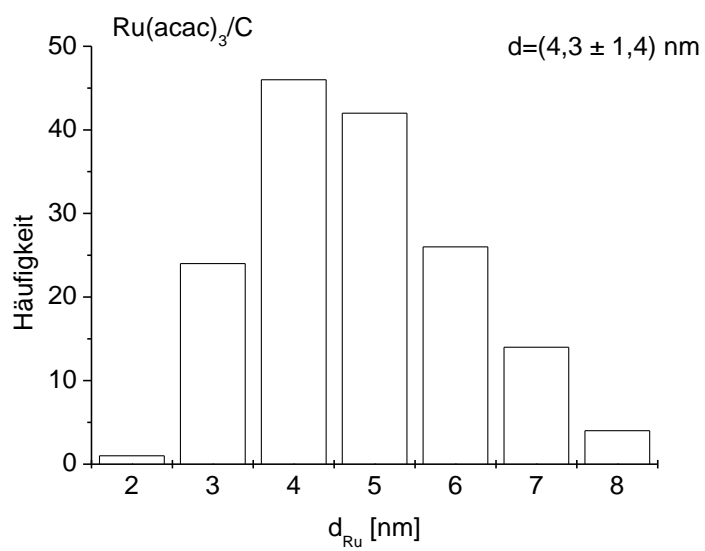
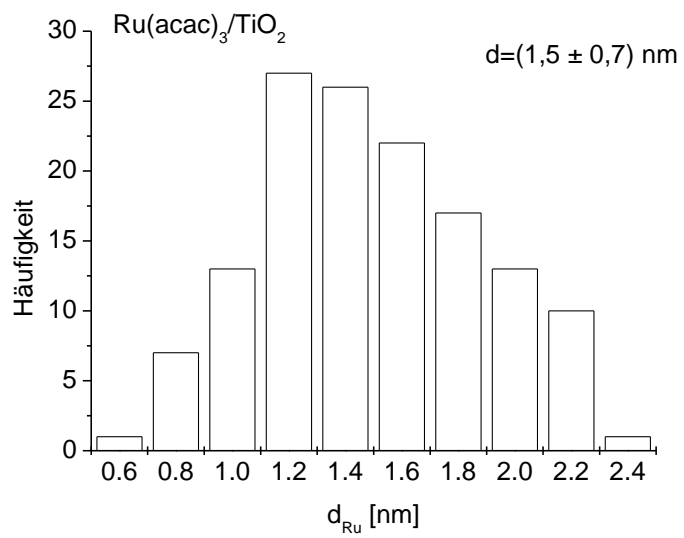
8.4.8 Analytik der Gasphase des Reaktionsgemisches mittels online-GC

Retentionszeiten aller per online-GC kalibrierten Gase.

Gas	Anteil _i im Prüfgas	A _i	f _i	Säule	Retentionszeit [min]
CO ₂	0,0505	731773	$6,9 \cdot 10^{-8}$	1	0,748
CO	0,01032	7329	$1,4 \cdot 10^{-6}$	1	0,792
Ethan	0,00973	157655	$6,2 \cdot 10^{-8}$	1	0,997
Propan	0,01046	249199	$4,2 \cdot 10^{-8}$	2	0,715
Methan	0,00998	14973	$6,7 \cdot 10^{-7}$	2	0,851

8.4.9 Partikelgrößenverteilung der Rutheniumkatalysatoren





8.4.10 Versuchsergebnisse

8.4.10.1 Diskontinuierliche Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase

Rutheniumkatalysatoren

1 g Ru(acac)₃/C, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]								C-BL [%]
		MeOH	1,2-PDO	1,3-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	HA	
15	1,1	3,2	76,9	0,0	10,5	2,9	0,5	2,2	3,8	-
30	1,6	2,7	75,6	1,0	12,1	2,8	0,5	2,2	3,2	-
60	3,0	3,1	71,9	1,4	15,0	3,6	0,5	2,1	2,3	-
120	4,2	2,7	59,2	1,5	29,0	3,6	0,4	1,9	1,7	98,0
180	6,0	3,5	56,0	2,0	31,0	3,8	0,3	1,9	1,5	96,9
240	7,9	3,1	52,6	2,2	35,3	3,9	0,3	1,6	1,1	95,6
300	9,4	3,2	49,9	2,3	38,0	3,5	0,2	1,7	1,1	94,7
360	12,2	3,3	47,7	2,1	40,6	3,6	0,2	1,5	1,0	92,6
420	17,9	3,0	40,4	1,9	49,3	3,2	0,2	1,3	0,8	88,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]								
	MeOH	1,2-PDO	1,3-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	HA	unbeka. Pro.
120	1,0	64,4	1,6	21,1	4,0	0,4	1,4	1,8	4,3
180	1,1	50,2	1,8	18,5	3,4	0,3	1,1	1,3	22,3
240	0,8	40,6	1,7	18,1	3,0	0,2	0,8	0,8	33,9
300	0,8	36,3	1,6	18,4	2,5	0,2	0,8	0,8	38,5
360	0,7	30,3	1,3	17,1	2,3	0,1	0,6	0,6	46,8
420	0,5	21,5	1,0	17,5	1,7	0,1	0,5	0,4	56,7

1 g Ru(acac)₃/TiO₂, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]							C-BL [%]
		MeOH	1,2-PDO	1,3-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	
15	11,7	7,2	48,1	0,4	31,3	5,5	1,0	6,6	98,0
30	14,7	7,1	45,4	1,1	33,0	5,6	1,0	6,7	98,4
60	22,7	7,1	43,1	1,9	34,1	5,9	1,0	6,8	96,1
120	40,6	8,3	41,4	1,8	32,7	6,5	1,2	8,1	86,5
180	57,1	9,0	41,5	1,9	30,3	6,7	1,3	9,3	78,0
240	69,1	9,4	42,7	1,8	28,6	6,3	1,4	9,6	70,8
300	80,4	10,8	42,0	1,6	25,0	7,2	1,6	11,9	62,0
360	88,2	11,4	43,7	0,9	21,9	7,3	2,2	12,5	56,4
420	93,4	12,3	44,8	0,8	18,8	7,3	2,0	13,9	48,6

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]							
	MeOH	1,2-PDO	1,3-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	unbeka. Pro.
15	2,6	52,1	0,4	22,6	5,9	1,1	4,8	10,6
30	2,7	51,9	1,3	25,2	6,4	1,1	5,1	6,3
60	2,5	45,5	2,0	24,0	6,2	1,1	4,7	14,0
120	2,3	35,0	1,5	18,4	5,5	1,0	4,6	31,7
180	2,3	32,0	1,5	15,6	5,2	1,0	4,8	37,6
240	2,3	30,9	1,3	13,8	4,6	1,0	4,6	41,5
300	2,4	27,8	1,0	11,0	4,8	1,1	5,3	46,6
360	2,4	27,5	0,6	9,2	4,6	1,4	5,3	49,0
420	2,3	25,1	0,5	7,0	4,1	1,1	5,2	54,7

1 g RuCl₃/TiO₂, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]							C-BL [%]
		MeOH	1,2-PDO	1,3-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	
15	5,5	5,1	65,7	1,9	13,0	6,0	1,5	6,7	98,8
30	10,4	6,0	56,1	1,6	22,3	6,3	1,5	6,2	97,3
60	20,3	6,9	45,5	3,6	29,0	6,8	1,4	6,9	94,7
120	37,3	8,1	39,9	3,5	31,8	7,0	1,3	8,4	89,4

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]							C-BL [%]
		MeOH	1,2-PDO	1,3-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	
180	53,1	9,0	42,0	2,8	29,1	6,6	1,5	9,0	82,6
240	68,9	10,1	43,8	1,9	25,7	6,6	1,5	10,4	72,1
300	78,3	11,3	43,1	1,8	24,0	6,6	1,8	11,5	66,9
360	87,1	12,3	44,5	1,1	20,8	6,7	1,9	12,6	58,5
420	92,8	13,2	45,5	0,8	18,1	6,7	2,4	13,3	51,4

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]							
	MeOH	1,2-PDO	1,3-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	unbeka. Pro.
15	1,5	59,7	1,7	7,9	5,5	1,4	4,1	18,3
30	1,8	49,7	1,4	13,2	5,5	1,3	3,7	23,5
60	2,1	40,7	3,2	17,3	6,1	1,2	4,1	25,2
120	2,4	35,4	3,1	18,8	6,2	1,2	5,0	28,0
180	2,5	34,9	2,4	16,1	5,5	1,3	5,0	32,4
240	2,5	32,2	1,4	12,6	4,9	1,1	5,1	40,3
300	2,7	31,0	1,3	11,5	4,7	1,3	5,5	42,1
360	2,7	29,0	0,7	9,0	4,4	1,3	5,5	47,5
420	2,6	26,9	0,5	7,2	4,0	1,4	5,2	52,2

1 g RuCl₃/C, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]							C-BL [%]
		MeOH	1,2-PDO	1,3-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	
15	0,2	13,5	32,9	0,0	41,2	4,7	0,9	6,8	-
30	0,6	12,9	30,7	0,0	46,6	3,0	0,8	6,0	-
60	0,9	14,9	19,3	0,0	57,0	2,8	0,7	5,3	-
120	5,8	13,0	30,5	0,0	50,6	1,6	0,4	3,9	98,9
180	8,9	13,1	26,6	0,2	54,2	2,4	0,4	3,2	97,8
240	13,8	17,0	26,6	0,0	49,9	2,5	0,3	3,7	92,7
300	15,6	18,2	24,2	0,0	50,5	3,1	0,4	3,7	92,0
360	16,6	18,4	26,5	0,4	48,2	3,0	0,4	3,2	92,7
420	19,9	19,1	22,6	0,0	52,3	2,7	0,4	3,0	89,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]							
	MeOH	1,2-PDO	1,3-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	unbeka. Pro.
120	4,8	34,0	0,0	37,6	1,8	0,4	2,9	18,4
180	4,5	27,6	0,2	37,4	2,4	0,4	2,2	25,3
240	3,7	17,6	0,0	22,0	1,7	0,2	1,7	53,2
300	4,2	16,9	0,0	23,5	2,2	0,3	1,7	51,2
360	4,9	21,0	0,3	25,4	2,4	0,3	1,7	44,0
420	4,5	16,0	0,0	24,7	1,9	0,3	1,4	51,1

Kupferkatalysatoren

Variation des Wasserstoffdrucks an Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃

1 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, **20 bar H₂**, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	1,1	59,5	0,0	40,5	99,5
60	1,8	80,1	0,0	19,9	99,5
120	3,1	68,2	22,0	9,8	99,4
180	5,3	74,4	16,8	8,7	97,6
240	6,2	64,8	25,9	9,3	99,6
300	7,7	74,1	19,7	6,2	97,9
360	9,1	74,3	20,2	5,7	100,0
420	10,5	76,9	21,2	1,9	99,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	32,5	0,0	22,1	45,4
60	56,1	0,0	14,0	29,9
120	60,3	13,0	8,7	18,1
180	49,0	7,4	5,8	37,8
240	65,2	17,4	9,3	8,1

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
300	61,3	10,9	5,1	22,6
360	79,4	14,5	6,1	0,0
420	77,8	14,3	1,9	6,0

1 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, 40 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	1,5	100,0	0,0	99,3
60	3,1	100,0	0,0	98,2
120	7,2	72,7	27,3	96,7
180	9,2	76,0	24,0	96,1
240	11,2	72,5	27,5	96,5
300	15,0	77,6	22,4	93,9
360	18,1	78,6	21,4	94,0
420	20,6	78,2	21,8	97,1

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	56,4	0,0	43,6
60	40,4	0,0	59,6
120	42,9	10,7	46,4
180	47,7	10,0	42,3
240	55,1	13,9	31,0
300	49,8	9,6	40,6
360	56,8	10,3	32,9
420	71,8	13,4	14,9

1 g Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, **60 bar H₂**, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
60	2,7	44,9	55,1	98,5
120	6,8	55,9	44,1	-
180	8,4	73,0	27,0	97,7
240	9,8	66,8	33,2	97,2
300	14,1	65,8	34,2	98,2
360	16,0	68,7	31,3	97,5
420	21,0	74,4	25,6	98,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
60	43,9	23,1	33,0
180	53,9	13,3	32,9
240	61,3	20,3	18,5
300	61,3	21,2	17,5
360	69,6	21,1	9,2
420	73,0	16,7	10,3

1 g Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃, 140 mL 0,1 M wässrige Glycerollösung, 190 °C, **100 bar H₂**, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
15	1,1	100,0	0,0	99,4
30	1,2	48,5	51,5	-
60	1,6	59,7	40,3	-
120	4,6	76,8	23,2	100,0
180	9,3	79,4	20,6	99,5
240	13,7	75,3	24,7	100,0
300	18,6	81,3	18,7	-
360	21,6	78,5	21,5	99,2
420	22,7	77,7	22,3	98,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
15	50,4	0,0	49,6
180	80,8	14,0	5,2
240	81,9	17,9	0,2
360	81,5	14,9	3,6
420	78,4	15,2	6,5

Variation der anfänglichen Glycerolkonzentration an Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃

1 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 140 mL **15 Ma.%ige** wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	1,1	100,0	0,0	99,0
60	1,2	100,0	0,0	99,1
120	1,4	100,0	0,0	99,2
180	1,8	86,7	13,3	99,5
240	1,9	89,6	10,4	100,0
300	3,2	90,2	9,8	99,5
360	4,4	89,2	10,8	99,0
420	5,2	89,6	10,4	99,1

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	12,8	0,0	87,2
60	24,1	0,0	75,9
120	47,6	0,0	52,4
180	66,6	6,8	26,6
300	77,3	5,6	17,0
360	71,3	5,8	22,9
420	77,3	6,0	16,7

1 g Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃, 140 mL **50 Ma.%ige** wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	1,2	100,0	0,0	99,0
60	1,2	100,0	0,0	99,1
120	1,2	100,0	0,0	99,4
180	1,5	100,0	0,0	99,3
240	1,9	93,8	6,2	99,4
300	2,9	93,4	6,6	98,7
360	3,1	92,8	7,2	99,1
420	3,4	93,7	6,3	99,3

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	15,0	0,0	85,0
60	27,7	0,0	72,3
120	51,5	0,0	48,5
180	57,4	0,0	42,6
240	69,7	3,1	27,3
300	54,2	2,6	43,3
360	68,7	3,5	27,7
420	75,7	3,4	20,9

1 g Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃, 140 mL **80 Ma.%ige** wässrige Glycerollösung, 190 °C, 100 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
60	1,1	100,0	0,0	99,0
420	1,9	100,0	0,0	99,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
60	7.1	0,0	92,9
420	85.3	0,0	14,7

Tonerden als Trägermaterialien für Kupferkatalysatoren

3 g Cu/K-Tetrasilicic, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	8,6	100,0	0,0	95,1
120	9,2	100,0	0,0	98,9
180	8,9	100,0	0,0	94,3
240	15,7	100,0	0,0	98,6
300	14,2	96,8	3,2	96,9
360	18,1	97,2	2,8	97,8
420	18,0	96,8	3,2	-

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	43,1	0,0	56,9
60	23,3	0,0	76,7
120	88,2	0,0	11,8
180	63,5	0,0	36,5
240	90,1	0,0	9,9
300	81,3	1,8	16,9
360	86,1	1,7	12,2

3 g Cu/Li-Hectorit, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
240	22,6	97,9	2,1	99,7
420	30,5	98,0	2,0	97,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
240	97,2	1,4	1,4
420	92,0	1,2	6,8

3 g Cu/Li-Taimiolith, 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
60	11,3	100,0	0,0	97,9
180	21,8	97,4	2,6	94,8
300	26,1	97,5	2,5	94,4
420	29,7	97,7	2,3	93,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
60	81,6	0	18,4
180	74,6	1,3	24,0
300	77,3	1,3	21,3
420	77,8	1,2	20,9

Industrielle Kupferkatalysatoren

3 g CuO/ZnO KL 1945 (1), 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	14,3	98,7	0,0	1,3	92,8
60	17,8	97,8	0,7	1,5	95,1
120	28,0	97,9	1,1	1,0	91,9
180	33,9	97,5	1,0	1,0	91,8
240	39,8	97,9	1,0	0,9	91,6
300	45,6	97,7	1,4	0,9	90,4
360	50,1	97,9	1,3	0,8	88,5
420	52,2	97,9	1,3	0,8	89,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	48,9	0,0	0,7	50,5
60	70,3	0,3	1,1	27,8
120	69,7	0,6	0,7	29,0
180	74,4	0,5	0,8	24,0
240	77,5	0,5	0,7	21,1
300	77,5	0,7	0,6	21,1
360	75,6	0,7	0,6	23,0
420	77,8	0,7	0,7	20,7

3 g CuO/Cr₂O₃/BaO (2), 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
60	4,1	92,8	4,8	2,4	99,3
120	5,1	93,8	4,0	2,2	-
180	21,7	94,9	3,6	1,5	84,2

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
240	13,9	96,3	2,0	1,7	94,0
300	15,6	97,1	1,4	1,5	93,4
360	15,0	97,0	1,5	1,5	95,4
420	17,3	96,7	1,8	1,5	94,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
60	78,5	2,7	2,0	16,7
180	25,9	0,7	0,4	73,1
240	55,2	0,8	1,0	43,0
300	56,2	0,5	0,9	42,4
360	67,4	0,7	1,0	30,9
420	63,4	0,8	1,0	34,8

3 g CuO/ZnO/Al₂O₃ (3), 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	2,5	13,7	56,3	30,0	97,8
60	5,4	45,7	38,2	16,1	95,3
120	4,9	68,4	18,4	13,2	96,4
180	6,3	88,1	3,1	8,9	95,7
240	6,9	84,3	7,7	8,0	95,9
420	9,7	95,1	1,6	3,3	96,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	1,8	5,1	4,1	89,0
60	6,3	3,5	2,2	88,1
120	18,5	3,3	3,6	74,6
180	28,0	0,7	2,8	68,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
240	35,5	2,2	3,4	59,0
420	61,0	0,7	2,1	36,2

3 g CuO/SiO₂ (4), 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	3,6	96,9	0,0	3,1	-
60	2,9	97,1	0,0	2,9	-
120	7,5	97,4	0,0	2,6	-
180	20,2	98,0	0,0	2,0	93,0
240	16,7	97,9	0,0	2,1	-
300	21,2	98,2	0,0	1,8	98,8
360	24,5	98,0	0,5	1,5	98,9
420	27,2	97,7	0,6	1,7	98,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
180	63,9	0,0	1,3	34,8
300	92,5	0,0	1,5	6,0
360	93,8	0,3	1,3	4,6
420	90,9	0,4	1,3	7,4

3 g CuO/SiO₂/CaO (5), 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	0,9	98,0	0,0	2,0	-
60	10,3	98,5	0,0	1,5	94,3
120	5,5	97,1	1,3	1,6	-
180	7,9	97,3	1,1	1,6	-

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
240	7,1	97,4	1,3	1,3	-
300	12,0	97,6	1,3	1,1	-
360	13,3	97,6	1,3	1,1	-
420	18,1	97,6	1,3	1,1	98,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro. [%]
60	43,9	0,0	0,7	55,4
420	92,3	0,8	1,0	5,9

3 g CuO/ZnO/Al₂O₃ (6), 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
60	2,7	37,8	33,7	28,5	97,8
120	5,8	71,1	15,4	13,5	95,4
180	11,3	78,1	9,6	12,3	90,3
240	10,3	81,4	8,4	10,2	92,1
300	13,8	86,9	5,1	8,0	89,2
360	21,7	89,6	4,3	6,1	82,0
420	16,9	92,0	3,2	4,8	87,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
60	6,8	4,0	5,1	84,1
120	14,7	2,1	2,8	80,4
180	11,8	1,0	1,8	85,4
240	19,3	1,3	2,5	76,9
300	19,0	0,7	1,8	78,5
360	15,5	0,5	1,0	83,0
420	25,4	0,6	1,3	72,7

Variation der Präparationsmethode

3 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel-Methode), 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	3,0	94,4	0,0	5,6	-
60	11,1	97,1	0,0	2,9	-
120	17,5	98,2	0,0	1,8	99,8
180	22,3	96,3	2,4	1,3	100,0
240	30,6	97,1	2,1	0,8	-
300	38,2	97,0	2,1	0,9	96,6
360	41,1	97,1	2,1	0,8	92,9
420	45,6	97,1	2,2	0,7	96,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
60	96,2	0,0	1,8	2,0
120	96,9	1,6	1,3	0,2
240	86,8	1,2	0,8	11,2
300	79,7	1,2	0,7	18,4
360	90,5	1,4	0,7	7,4
420	89,5	1,3	0,6	8,6

3 g CuO/ZnO (Cofällung), 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	4,8	100,0	0,0	99,0
60	6,8	100,0	0,0	99,3
120	13,9	100,0	0,0	96,9
180	19,7	100,0	0,0	97,1
240	32,1	98,2	1,8	93,8

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
300	39,6	98,0	2,0	90,0
360	44,5	98,2	1,8	91,4
420	49,8	97,9	2,1	89,4

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	80,0	0,0	20,0
60	89,1	0,0	10,9
120	78,0	0,0	22,0
180	85,1	0,0	14,9
240	79,7	1,0	19,3
300	73,8	1,0	25,2
360	79,6	1,0	19,4
420	80,6	1,1	18,3

3 g CuO/ZnO(Fällung auf ZnO), 177 g Glycerol, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]	C-BL [%]
		1,2-PDO	
30	5,8	78,3	94,6
240	8,6	94,3	95,0
420	8,8	97,6	98,6

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]	
	1,2-PDO	unbeka. Pro.
30	5,1	94,9
240	42,6	57,4
420	82,9	17,1

Variation des Kupferoxidanteils des Katalysators

3 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel, **25 Ma.% CuO**), 177 g Glycerol, 50 bar H₂, 200 °C, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	4,8	91,2	0,0	8,8	96,7
60	7,9	93,2	0,0	6,8	94,5
120	6,0	95,5	0,0	4,5	99,2
180	8,2	96,4	0,0	3,6	98,7
240	11,1	98,3	0,0	1,7	97,5
300	13,7	98,3	0,0	1,7	96,9
360	15,4	94,4	4,3	1,3	97,8
420	15,7	95,0	3,8	1,2	99,3

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	28,6	0,0	2,8	68,6
60	29,0	0,0	2,1	68,9
120	82,5	0,0	3,9	13,7
180	80,6	0,0	3,0	16,3
240	76,2	0,0	1,3	22,5
300	76,1	0,0	1,3	22,7
360	82,3	2,5	1,1	14,1
420	92,2	2,5	1,1	4,2

3 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel, **50 Ma.% CuO**), 177 g Glycerol, 50 bar H₂, 200 °C, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	6,3	95,4	0,0	4,6	-
60	12,5	97,5	0,0	2,5	99,9
180	14,3	98,7	0,0	1,3	-

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
240	14,5	98,9	0,0	1,1	98,1
300	20,4	99,0	0,0	1,0	98,9
360	22,3	96,3	2,7	1,0	-
420	23,2	95,8	3,3	0,9	-

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
60	97,0	0,0	1,7	1,3
240	89,7	0,0	0,9	9,4
300	92,3	1,7	1,0	5,0

Variation der Katalysatormasse

177 g Glycerol, 7 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel, 33 Ma.% CuO), 200 °C, 50 bar H₂, 12 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	21,3	98,5	0,0	1,5	88,2
60	14,8	95,5	3,6	0,9	-
120	24,2	96,6	2,6	0,8	99,3
180	31,4	96,3	2,9	0,8	99,5
240	39,8	96,7	2,6	0,6	98,1
300	46,6	97,0	2,4	0,6	97,6
360	51,0	96,9	2,5	0,6	-
420	57,4	96,9	2,5	0,6	97,4
480	61,6	96,7	2,7	0,6	98,8
540	65,7	96,9	2,5	0,5	98,1
600	69,5	96,8	2,6	0,6	96,2
660	73,1	96,8	2,6	0,6	95,6
720	76,8	96,8	2,6	0,6	92,1

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
60	94,5	1,7	0,8	3,0
120	95,8	1,9	0,8	1,5
180	93,0	1,7	0,6	4,7
240	92,7	1,5	0,6	5,2
360	93,4	1,6	0,5	4,5
420	95,7	1,8	0,6	2,0
480	94,9	1,6	0,5	2,9
540	92,3	1,7	0,5	5,5
600	91,8	1,7	0,5	6,0
660	87,7	1,6	0,5	10,2
720	94,4	1,8	0,8	3,0

177 g Glycerol, 5 g CuO/ZnO (KL 1945, 60 Ma.% CuO), 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	16,6	98,0	0,4	1,6	96,2
60	21,7	98,2	0,6	1,2	97,1
120	34,5	97,7	1,0	1,3	94,2
180	43,6	97,8	1,3	0,9	94,4
240	52,1	97,7	1,6	0,8	93,0
300	58,8	97,6	1,7	0,7	89,2
360	62,4	97,4	1,9	0,7	90,0
420	65,9	97,3	2,0	0,7	89,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	75,8	0,2	1,2	22,8
60	85,2	0,4	1,0	13,4
120	81,6	0,5	1,1	16,8
180	85,7	0,8	0,8	12,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
240	84,9	0,9	0,7	13,5
300	80,0	0,9	0,6	18,5
360	82,3	1,0	0,6	16,1
420	82,9	1,1	0,6	15,4

177 g Glycerol, 7 g CuO/ZnO (KL 1945, 60 Ma.% CuO), 200 °C, 50 bar H₂, 12 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	24,3	97,5	2,5	90,8
60	29,3	97,4	2,6	89,2
120	38,6	98,1	1,9	91,7
180	49,9	98,2	1,8	87,0
240	58,3	98,0	2,0	85,2
300	64,1	98,0	2,0	89,3
360	70,9	98,0	2,0	90,6
420	76,0	97,8	2,2	88,4
480	79,9	97,7	2,3	89,2
540	83,5	97,7	2,3	88,5
600	87,3	97,5	2,5	85,3
660	89,1	97,6	2,4	83,8
720	90,8	97,5	2,5	84,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	60,9	1,0	38,1
60	61,9	1,1	37,0
120	77,5	1,0	21,5
180	73,1	0,9	26,0
240	73,6	1,0	25,4
300	82,1	1,1	16,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
360	85,6	1,2	13,2
420	83,5	1,2	15,3
480	85,2	1,3	13,5
540	84,9	1,3	13,8
600	81,8	1,4	16,8
660	80,5	1,3	18,2
720	81,7	1,4	16,9

177 g 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 3 g CuO/ZnO (Cofällung, 33 Ma.% CuO),
220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	22,9	94,9	5,1	94,6
60	32,6	95,7	4,3	93,4
120	46,9	96,0	4,0	90,8
180	58,3	96,2	3,8	89,5
240	67,1	96,3	3,7	89,0
330	76,2	96,2	3,8	87,3
360	79,3	96,3	3,7	86,4
420	83,6	96,2	3,8	85,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	73,9	2,6	23,5
60	77,5	2,3	20,2
120	78,3	2,2	19,5
180	79,8	2,1	18,1
240	81,4	2,1	16,5
330	81,2	2,1	16,7
360	80,7	2,1	17,2
420	80,9	2,1	17,0

177 g Glycerol, 7 g CuO/ZnO (Cofällung, 33 Ma.% CuO), 220 °C, 50 bar H₂, 5,5 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	37,0	95,4	4,6	92,0
60	53,7	96,1	3,9	90,1
90	66,2	96,4	3,6	89,2
120	75,9	96,5	3,5	87,5
180	88,2	96,6	3,4	84,3
210	91,5	96,7	3,3	85,7
240	94,6	96,6	3,4	83,4
300	97,8	96,5	3,5	82,6
330	98,8	96,6	3,4	82,3

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	75,9	2,5	21,6
60	79,5	2,1	18,4
90	81,7	2,0	16,3
120	81,5	2,0	16,5
180	80,3	1,9	17,8
210	82,4	1,9	15,7
240	80,5	1,9	17,6
300	80,3	1,9	17,8
330	80,2	1,9	17,9

Variation der Reaktionstemperatur

177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO (KL 1945, 60 Ma.% CuO), 190 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	2,9	95,9	2,4	1,7	-
60	9,7	98,0	0,5	1,5	98,9
120	14,5	98,5	0,5	1,0	99,1
180	18,3	98,7	0,4	0,9	99,9
240	21,8	98,9	0,3	0,8	-
300	28,3	98,5	0,7	0,8	97,7
360	32,6	98,4	0,9	0,7	95,9
420	34,6	98,7	0,6	0,7	97,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
60	87,4	0,3	1,3	11,0
120	92,5	0,3	1,0	6,2
180	98,1	0,2	0,9	0,8
300	90,8	0,4	0,7	8,1
360	86,2	0,5	0,6	12,7
420	91,8	0,3	0,7	7,2

177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO (KL 1945, 60 Ma.% CuO), 210 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	15,4	97,4	0,5	2,1	97,7
60	21,5	97,5	0,8	1,7	98,5
120	44,5	96,5	1,5	2,0	87,0
180	47,2	97,4	1,6	1,0	91,8
240	51,8	97,2	1,8	1,0	92,8

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
300	57,0	97,0	2,0	1,0	91,1
360	59,8	97,0	2,1	0,9	92,6
420	63,5	96,9	2,2	0,9	90,3

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	83,0	0,3	1,8	14,9
60	90,9	0,5	1,6	7,0
120	68,6	0,7	1,4	29,3
180	81,0	0,9	0,8	17,3
240	84,2	1,0	0,9	13,9
300	82,5	1,2	0,8	15,5
360	85,7	1,2	0,8	12,3
420	82,7	1,2	0,8	15,3

177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO (KL 1945, 60 Ma.% CuO), 230 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	
30	32,4	88,6	2,8	0,0	1,8	6,7	88,9
60	42,6	89,9	2,6	0,0	2,2	5,3	86,2
120	53,2	91,1	2,5	2,2	2,2	2,0	84,7
180	58,0	88,8	2,6	1,5	2,0	5,1	82,6
240	62,4	93,5	2,9	0,0	2,0	1,6	78,2
300	62,8	93,4	2,7	0,0	2,5	1,4	79,3
360	65,8	92,4	2,8	1,2	2,7	0,9	77,5
420	67,2	92,6	2,8	1,4	2,9	0,3	76,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	unbeka. Pro.
0	59,1	1,3	0,0	0,8	4,5	34,4
60	61,9	1,2	0,0	1,0	3,6	32,3
120	66,0	1,2	1,6	1,1	1,5	28,7
180	63,2	1,3	1,0	0,9	3,7	29,9
240	61,9	1,3	0,0	0,9	1,0	34,9
300	63,8	1,2	0,0	1,1	1,0	32,9
360	62,0	1,2	0,8	1,2	0,6	34,2
420	62,0	1,1	0,9	1,3	0,3	34,4

177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel, 33 Ma.% CuO), 190 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	HA	
30	5,0	97,2	2,8	97,0
60	1,8	97,3	2,7	-
120	6,7	97,6	2,4	97,2
180	5,4	97,9	2,1	99,7
240	10,6	98,3	1,7	95,3
300	7,8	98,7	1,3	-
360	8,8	98,9	1,1	-
420	10,9	99,0	1,0	99,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	HA	unbeka. Pro.
30	38,9	1,1	60,0
120	56,4	1,4	42,2
180	91,8	2,0	6,3
240	55,0	0,9	44,1
420	91,6	0,9	7,4

177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel, 33 Ma.% CuO), 210 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	13,2	94,8	0,0	5,2	92,8
60	13,8	96,2	0,0	3,8	94,7
120	18,5	95,0	3,0	2,0	95,4
180	18,7	95,9	2,3	1,8	100,0
240	25,8	96,9	1,7	1,3	95,3
300	27,1	96,0	2,7	1,3	98,6
360	28,2	96,6	2,4	1,0	-
420	35,4	97,0	2,1	0,9	98,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	43,1	0,0	2,4	54,6
60	59,3	0,0	2,4	38,3
120	72,3	1,5	1,5	24,7
180	96,7	1,5	1,8	0,0
240	79,7	1,0	1,1	18,2
300	91,9	1,7	1,3	5,1
420	94,6	1,3	0,9	3,2

177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel, 33 Ma.% CuO), 215 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	11,6	95,0	0,0	5,0	-
60	18,3	96,2	1,8	2,0	-
120	27,4	95,7	2,8	1,5	-
180	35,8	96,3	2,5	1,2	100,0
240	43,3	96,3	2,6	1,1	99,0

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
300	50,3	96,4	2,6	1,0	96,8
360	55,0	96,2	2,9	0,9	97,1
420	59,2	96,4	2,7	0,9	96,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
240	94,9	1,7	1,1	2,3
300	91,1	1,7	0,9	6,3
360	92,1	1,8	0,9	5,2
420	92,2	1,7	0,8	5,3

177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel, 33 Ma.% CuO), 225 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	18,6	68,6	3,0	28,4	92,6
60	27,8	92,2	2,5	5,4	94,2
120	33,5	95,5	2,6	1,9	93,2
180	46,4	95,6	3,1	1,3	92,8
240	53,3	95,9	2,7	1,4	81,2
300	65,9	95,4	3,2	1,5	90,8
360	68,4	95,5	3,3	1,2	91,5
420	72,6	95,4	3,6	1,0	89,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	68,2	1,2	4,0	26,6
60	79,7	1,4	1,6	17,3
120	82,5	1,8	1,1	14,6

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
180	83,8	1,6	1,2	13,4
240	68,9	1,5	1,1	28,5
300	83,6	1,9	1,0	13,5
360	85,2	2,1	0,9	11,8
420	83,5	1,9	1,5	13,1

Recycling der CuO/ZnO-Katalysatoren

3 g Cu/ZnO (Oxalat-Gel-Methode), recycelt, 177 g 90 Ma.%ige Glycerollösung, 200 °C, 50 bar H₂, 7h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	HA	
30	2,6	90,9	9,1	99,2
60	2,3	93,3	6,7	-
180	5,1	96,0	4,0	-
300	7,8	97,5	2,5	-
420	10,0	98,0	2,0	100,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	HA	unbeka. Pro.
30	61,3	6,2	32,5
420	97,7	2,0	0,3

3 g Cu/ZnO (KL1945), recycelt, 177 g 90 Ma.%ige Glycerollösung, 200 °C, 50 bar H₂, 7h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	6,3	92,4	0,0	7,6	96,0
60	6,6	95,4	0,0	4,6	98,0
120	13,8	97,7	0,0	2,3	94,5

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
180	14,0	98,6	0,0	1,4	97,9
240	19,6	98,3	0,4	1,2	94,9
300	23,2	98,3	0,5	1,1	93,9
360	24,3	99,3	0,7	0,0	95,3
420	25,3	98,3	0,7	1,0	96,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	34,7	0,0	2,8	62,4
60	67,2	0,0	3,2	29,6
120	58,9	0,0	1,4	39,7
180	83,8	0,0	1,2	15,0
240	72,6	0,2	0,9	26,2
300	72,5	0,3	0,8	26,4
360	80,3	0,4	0,0	19,3
420	85,8	0,4	0,9	12,9

3 g Cu/ZnO (Cofällung), frisch, 177 g 90 Ma.%ige Glycerollösung, 200 °C, 50 bar H₂, 7h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	5,5	100,0	0,0	98,9
60	10,9	94,5	5,5	99,2
120	22,1	96,0	4,0	95,8
180	29,8	96,6	3,4	95,6
240	38,5	96,9	3,1	92,6
300	43,7	97,3	2,7	93,4
360	50,0	97,3	2,7	91,0
420	54,5	97,6	2,4	90,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	80,2	0,0	19,8
60	88,8	3,5	7,8
120	78,9	2,2	19,0
180	83,3	1,9	14,7
240	79,2	1,7	19,1
300	83,4	1,5	15,0
360	80,5	1,5	18,0
420	81,7	1,3	16,9

3 g Cu/ZnO Cofällung, recycelt, 177 g 90 Ma.%ige Glycerollösung, 200 °C, 50 bar H₂, 7h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	4,1	100,0	0,0	98,0
60	6,4	100,0	0,0	98,3
120	13,3	95,5	4,5	97,0
180	20,2	95,5	4,5	95,2
240	25,1	96,9	3,1	94,3
300	28,5	97,3	2,7	95,9
360	33,0	97,1	2,9	93,5
420	37,5	97,3	2,7	92,6

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	51,8	0,0	48,2
60	73,6	0,0	26,4
120	75,2	2,4	22,4
180	73,7	2,3	24,0
240	75,8	1,6	22,6
300	84,2	1,6	14,2
360	78,7	1,4	19,9
420	78,7	1,5	19,8

Variation des Lösungsmittels

140 mL einer 50 Ma.%igen Lösung von Glycerol in **Wasser**, 3 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel), 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	1,6	79,1	0,0	20,9	98,8
60	2,3	88,7	0,0	11,3	98,6
300	4,4	96,3	0,0	3,7	98,8
420	5,3	84,3	13,7	2,0	99,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	17,5	0,0	4,6	77,9
60	37,4	0,0	4,8	57,8
300	70,1	0,0	2,7	27,2
420	87,1	9,4	2,1	1,4

140 mL einer 50 Ma.%igen Lösung von Glycerol in **1,2-Butandiol**, 3 g CuO/ZnO (Oxalat-Gel), 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	11,9	98,5	0,0	1,5	94,6
60	13,1	98,2	0,0	1,8	98,0
120	18,0	98,6	0,0	1,4	99,7
180	29,4	95,8	3,2	1,1	94,9
240	37,0	96,2	2,9	1,0	93,5
300	41,4	96,8	2,3	0,8	95,2
360	49,8	97,2	2,1	0,8	92,4
420	55,3	96,9	2,4	0,7	93,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	54,1	0,0	0,8	45,1
60	83,1	0,0	1,5	15,4
120	96,7	0,0	1,4	1,9
180	79,9	1,8	0,9	17,4
240	80,0	1,5	0,8	17,7
300	86,1	1,4	0,8	11,7
360	83,0	1,2	0,6	15,2
420	86,3	1,4	0,6	11,7

CuO/ZnO/Ga₂O₃

177 g 50 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 3 g CuO/ZnO/Ga₂O₃, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	3,7	100,0	0,0	98,3
60	6,4	92,0	8,0	98,5
120	14,6	93,5	6,5	97,5
180	19,9	94,6	5,4	97,8
240	25,2	94,6	5,4	96,8
300	29,4	95,2	4,8	96,6
360	33,2	95,3	4,7	95,9
420	36,1	95,4	4,6	95,6

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	54,5	0,0	45,5
60	72,6	4,2	23,2
120	79,0	3,7	17,3
180	85,6	3,2	11,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
240	84,1	3,2	12,7
300	85,5	2,9	11,6
360	84,8	2,8	12,4
420	85,1	2,7	12,2

177 g Glycerol, 3 g CuO/ZnO/Ga₂O₃, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	5,2	100,0	0,0	98,1
60	8,5	100,0	0,0	97,7
120	18,0	92,8	7,2	93,8
180	26,8	93,8	6,2	91,2
240	29,0	94,3	5,7	94,4
300	33,9	95,1	4,9	95,2
360	49,5	95,9	4,1	92,0
420	60,2	96,5	3,5	89,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	63,7	0	36,3
60	73,0	0,0	27,0
120	62,2	3,2	34,6
180	64,5	2,8	32,7
240	77,4	3,1	19,5
300	82,9	2,8	14,3
360	81,6	2,3	16,1
420	80,6	2,0	17,4

177 g Glycerol, 2,8 g Cu/ZnO/Ga₂O₃ (reduziert bei 260 °C), 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	4,7	100,0	0,0	99,0
60	7,7	100,0	0,0	98,6
120	15,1	92,8	7,2	95,6
180	24,0	94,0	6,0	94,3
240	29,8	95,2	4,8	95,2
300	39,1	96,0	4,0	93,4
360	60,7	96,5	3,5	90,2
420	78,2	96,6	3,4	85,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	78,4	0,0	21,6
60	81,2	0,0	18,8
120	67,3	3,5	29,3
180	73,0	3,1	23,9
240	81,2	2,7	16,1
300	80,8	2,3	17,0
360	81,9	2,0	16,1
420	80,1	1,9	18,1

177 g Glycerol, 7 g CuO/ZnO/Ga₂O₃, 220 °C, 50 bar H₂, 5,5 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	16,2	93,7	6,3	95,8
60	23,6	95,0	5,0	97,0
120	56,8	96,1	3,9	84,4

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
180	79,6	96,3	3,7	85,1
210	88,1	96,1	3,9	84,2
240	91,5	96,1	3,9	85,8
300	98,0	96,2	3,8	81,7
330	99,1	96,1	3,9	82,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	71,0	3,2	25,8
60	84,4	2,9	12,7
120	70,6	1,9	27,5
180	79,3	2,0	18,7
210	80,0	2,2	17,8
240	82,3	2,2	15,5
300	79,2	2,1	18,7
330	79,7	2,1	18,2

177 g Glycerol, 2,8 g Cu/ZnO/Ga₂O₃, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h, Recyclingversuch.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	10,3	100,0	0,0	97,8
60	18,1	94,7	5,3	96,2
120	29,3	95,5	4,5	93,7
180	45,1	96,2	3,8	89,4
240	59,4	96,7	3,3	90,5
300	72,8	96,8	3,2	88,0
360	81,6	96,8	3,2	86,9
420	89,4	96,6	3,4	84,4

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	78,2	0,0	21,8
60	76,0	2,9	21,1
120	76,1	2,4	21,5
180	74,6	1,9	23,5
240	82,1	1,9	16,0
300	81,7	1,8	16,5
360	82,2	1,8	16,0
420	80,6	1,9	17,5

177 g 90 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 2,8 g Cu/ZnO/Ga₂O₃, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	18,4	93,2	6,8	96,4
60	28,2	94,8	5,2	95,4
90	41,2	95,6	4,4	93,3
120	51,5	95,9	4,1	90,7
180	68,6	96,1	3,9	88,8
210	75,7	96,1	3,9	87,2
240	80,7	96,1	3,9	86,9
300	90,1	96,0	4,0	85,1
360	93,8	95,9	4,1	85,2
420	96,3	95,9	4,1	84,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	77,0	3,7	19,3
60	80,7	3,0	16,3
90	81,2	2,5	16,3
120	79,6	2,3	18,1

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
180	81,5	2,2	16,3
210	81,0	2,2	16,8
240	81,6	2,2	16,2
300	81,2	2,3	16,5
360	81,9	2,3	15,8
420	81,6	2,3	16,1

Einfluss des Wassers

177 g Glycerol, 2,8 g Cu/ZnO/Ga₂O₃, gewaschen, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	6,1	100,0	0,0	97,3
60	14,1	100,0	0,0	91,5
120	21,0	94,1	5,9	92,8
180	26,3	95,2	4,8	93,7
240	34,5	95,9	4,1	93,1
300	50,6	96,6	3,4	92,2
360	70,7	96,7	3,3	86,9
420	82,9	96,6	3,4	85,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	56,2	0,0	43,8
60	39,5	0,0	60,5
120	63,1	2,6	34,3
180	73,7	2,5	23,8
240	77,7	2,2	20,1
300	82,6	2,0	15,4
360	79,7	1,8	18,5
420	80,6	1,9	17,5

Einfluss der Reaktionstemperatur

177 g 90 Ma.%ige Glycerollösung, 2,8 g Cu/ZnO/Ga₂O₃, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	2,4	100,0	0,0	-
60	4,7	100,0	0,0	-
120	13,5	94,3	5,7	99,1
210	22,9	96,2	3,8	98,3
270	28,3	96,0	4,0	97,7
360	37,3	96,6	3,4	96,3
420	42,9	96,8	3,2	95,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
120	89,5	3,6	6,9
210	90,0	2,4	7,6
270	89,5	2,5	8,0
360	87,9	2,1	10,0
420	87,5	1,9	10,6

Stabilität des Katalysators

177 g 90 Ma.%ige Glycerollösung, 2,8 g Cu/ZnO/Ga₂O₃, 200 °C, 50 bar H₂, 7 h, **Recycling-versuch.**

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	1,7	100,0	0,0	-
60	4,6	100,0	0,0	-
120	13,8	94,1	5,9	97,4

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
210	21,8	95,5	4,5	96,3
270	27,9	96,2	3,8	96,0
360	36,2	96,5	3,5	94,3
420	40,5	97,0	3,0	94,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
120	77,5	3,2	19,3
210	80,6	2,5	16,9
270	83,4	2,2	14,4
360	82,3	2,0	15,7
420	83,8	1,7	14,5

8 g 90 Ma.%ige Glycerollösung, 0,3 g Cu/ZnO/Ga₂O₃, 200 °C, 50 bar H₂, 5 h.

Versuchsnummer	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
1	57,2	96,1	3,9	89,8
2	52,6	95,9	4,1	91,7
3	57,2	96,1	3,9	91,5
4	52,0	95,7	4,3	93,7

Versuchsnummer	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
1	80,0	2,2	17,8
2	81,9	2,4	15,7
3	83,0	2,2	14,8
4	85,3	2,6	12,1

Ga₂O₃ als Promotor

177 g 50 Ma.%ige Glycerollösung, 2,8 g Cu/ZnO, 220 °C, 50 bar H₂, 7 h.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]		C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	
30	1,5	100,0	0,0	100,0
60	2,5	100,0	0,0	99,5
120	6,4	100,0	0,0	97,4
180	7,7	100,0	0,0	98,0
300	11,2	89,8	10,2	97,1
420	12,3	92,1	7,9	96,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]		
	1,2-PDO	ET	unbeka. Pro.
30	97,7	0,0	2,3
60	78,9	0,0	21,1
120	58,8	0,0	41,2
180	73,8	0,0	26,2
300	68,5	5,2	26,3
420	70,6	4,0	25,4

8.4.10.2 Kontinuierliche Hydrogenolyse von Glycerol in der flüssigen Phase

Einzelversuche

240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g Cu/ZnO (KL 1945), 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 30 mL/min H₂.

t [min]	U [%]	Selektivität auf Basis aller per HPLC nachgewiesenen Produkte [%]								C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	2-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	Methan	
60	3,7	25,1	2,1	0,0	4,1	57,9	0,2	4,4	6,2	-
100	10,3	24,0	2,4	1,3	4,4	60,8	2,1	2,0	2,9	99,1

t [min]	U [%]	Selektivität auf Basis aller per HPLC nachgewiesenen Produkte [%]								C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	2-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	Methan	
160	21,1	23,7	2,2	1,3	4,5	61,7	4,0	0,9	1,8	94,6
220	24,0	21,5	2,5	1,1	5,8	63,9	4,6	0,6	0,0	95,9
280	24,0	24,2	2,4	3,2	10,5	54,0	4,2	0,4	1,1	-
380	25,8	19,7	2,2	1,4	6,0	63,8	5,2	0,4	1,3	95,6
440	22,4	19,1	2,2	1,2	5,3	65,1	5,3	0,4	1,4	98,2
Mittelwert	21,3	22,0	2,3	1,6	6,1	61,6	4,2	0,8	1,4	96,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]								
	1,2-PDO	ET	2-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	Methan	unbeka. Pro.
100	24,1	1,6	1,3	3,0	61,1	0,7	2,0	1,0	5,3
160	19,4	1,2	1,0	2,5	50,4	1,1	0,8	0,5	23,1
220	19,4	1,5	1,0	3,5	57,7	1,4	0,5	0,0	15,0
380	18,0	1,4	1,3	3,6	58,5	1,6	0,4	0,4	14,8
440	19,4	1,5	1,2	3,6	66,1	1,7	0,4	0,4	5,7
Mittelwert	20,1	1,4	1,2	3,2	58,7	1,3	0,8	0,5	12,8

240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 125 mL/min H₂.

t [min]	U [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]								C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	2-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	1-Prop.	
30	3,7	36,7	2,4	0,0	0,0	20,2	21,4	19,3	0,0	-
75	8,1	34,2	1,8	2,9	7,4	27,6	17,4	7,3	1,2	99,0
100	11,0	35,9	2,0	0,0	7,0	31,7	16,9	5,1	1,3	98,1
170	17,5	27,9	4,1	2,5	8,6	38,8	13,0	3,3	1,8	96,0
235	19,1	24,0	1,4	0,0	8,8	49,8	11,1	3,0	1,9	95,6
280	18,9	22,0	1,5	0,0	6,5	55,3	10,1	2,7	1,8	96,1
380	19,8	21,5	1,3	0,0	7,4	56,1	9,2	2,7	1,8	94,9
440	19,3	19,8	1,8	0,0	5,5	60,1	8,8	2,7	1,3	95,5
500	17,3	13,0	1,6	0,0	6,5	66,4	8,3	3,2	1,0	98,7
Mittelwert	18,7	26,1	2,0	0,6	6,4	45,1	12,9	5,5	1,3	96,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]								
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	2-Prop.	unbekaPro.
30	47,6	2,1	0,0	0,0	26,1	9,2	8,3	0,0	6,6
75	35,3	1,3	1,2	5,1	28,6	6,0	2,5	3,0	16,9
100	34,6	1,3	1,2	4,5	30,7	5,4	1,7	0,0	20,6
170	24,8	2,4	1,6	5,1	34,4	3,8	1,0	2,3	24,7
235	20,7	0,8	1,6	5,0	42,9	3,2	0,9	0,0	24,9
280	19,3	0,9	1,6	3,8	48,5	3,0	0,8	0,0	22,1
380	17,6	0,7	1,5	4,1	45,8	2,5	0,7	0,0	27,1
440	16,6	1,0	1,1	3,1	50,3	2,5	0,7	0,0	24,7
500	13,1	1,1	1,0	4,4	66,8	2,8	1,1	0,0	9,8
Mittelwert	25,5	1,3	1,2	3,9	41,6	4,3	2,0	0,6	19,7

240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g Cu/ZnO (Oxalat-Gel), 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 30 mL/min H₂.

t [min]	U [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]								C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	2-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	1-Prop.	
45	1,8	27,2	1,3	0,0	0,0	59,8	3,0	8,7	0,0	-
100	8,8	14,5	1,4	0,0	6,3	70,8	3,7	1,7	1,6	98,5
160	18,0	29,3	1,4	0,8	6,5	54,8	5,0	0,8	1,4	95,1
220	23,4	27,8	1,2	1,7	7,0	54,8	5,1	0,6	1,7	93,2
280	23,6	27,0	1,6	3,3	8,4	52,7	4,9	0,5	1,6	95,5
380	22,3	25,4	1,6	0,0	6,3	59,8	5,1	0,5	1,3	95,7
440	21,6	26,5	1,6	0,0	6,0	59,3	5,1	0,5	1,0	95,6
Mittelwert	22,7	25,4	1,5	0,8	5,8	58,9	4,6	1,9	1,2	95,6

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]								
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	2-Prop.	unbekaPro.
100	12,7	0,8	1,4	3,7	62,2	1,1	0,5	0,0	17,5
160	22,6	0,7	1,0	3,4	42,4	1,3	0,2	0,6	27,7
220	21,0	0,6	1,3	3,5	41,4	1,3	0,1	1,3	29,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]								
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	2-Prop.	unbekaPro.
280	23,4	0,9	1,4	4,9	45,7	1,4	0,1	2,9	19,3
380	21,8	0,9	1,1	3,6	51,4	1,5	0,1	0,0	19,5
440	22,4	0,9	0,8	3,4	50,3	1,4	0,1	0,0	20,5
Mittelwert	23,4	0,9	1,0	3,2	54,3	1,3	0,8	0,7	22,3

240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g **Ru/TiO₂**, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 30 mL/min H₂.

t [min]	U [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]								C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	Ethan	EtOH	HA	CO ₂	Propan	1-Prop.	
60	7,1	10,1	0,9	8,8	1,2	8,0	62,6	8,4	0,0	-
100	16,9	11,9	1,0	6,4	1,5	12,0	61,9	5,3	0,0	-
170	26,7	20,3	1,5	3,7	2,3	19,3	48,5	3,5	1,0	-
220	30,2	24,6	1,8	3,0	2,5	22,4	42,6	3,1	0,0	93,5
280	31,1	26,1	1,8	2,8	2,4	23,7	39,3	3,0	0,9	90,7
380	31,6	25,6	1,9	2,7	2,0	26,5	38,2	3,1	0,0	90,4
440	30,6	26,8	1,9	2,8	1,8	24,6	38,5	2,9	0,7	89,5
Mittelwert	30,0	20,8	1,5	4,3	2,0	19,5	47,4	4,2	0,4	91,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]								
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	Ethan	unbeka. Pro.
220	24,7	1,2	0,0	1,7	22,5	14,2	3,1	2,0	30,6
280	25,3	1,2	0,9	1,5	22,9	12,7	2,9	1,8	30,7
380	23,6	1,2	0,0	1,2	24,5	11,7	2,8	1,7	33,3
440	25,3	1,2	0,7	1,1	23,2	12,1	2,8	1,8	31,9
Mittelwert	24,7	1,2	0,4	1,4	23,3	12,7	2,9	1,8	31,6

240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g Katalysator, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige **Hydroxyaceton**lösung,
300 mL/min H₂.

t [min]	U [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]						C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	CO ₂	Propan	1-Prop.	
30	28,1	47,5	0,0	23,4	4,6	24,6	0,0	76,1
100	15,4	48,9	0,0	0,0	24,8	24,2	2,1	88,1
130	17,6	34,0	0,0	34,4	14,5	14,2	2,7	88,4
190	15,9	18,5	12,3	24,0	32,2	8,7	4,2	92,2
290	37,6	16,5	12,2	32,4	26,5	6,5	6,0	73,8
370	71,3	12,5	7,2	43,2	21,6	5,0	10,3	44,1
460	81,0	11,8	6,4	48,2	18,0	4,9	10,7	35,5
550	75,1	12,1	6,8	47,1	17,0	4,6	12,4	41,3
Mittelwert	75,8	12,1	6,8	46,2	18,9	4,8	11,2	40,3

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]						
	1,2-PDO	ET	EtOH	CO ₂	Propan	1-Prop.	unbeka. Pro.
30	8,0	0,0	2,6	0,3	4,1	0,0	85,0
100	13,4	0,0	0,0	2,3	6,6	0,6	77,2
130	14,6	0,0	9,9	2,1	6,1	1,2	66,1
190	14,1	6,3	12,3	8,2	6,7	3,2	49,2
290	7,4	3,7	9,7	4,0	2,9	2,7	69,6
370	3,9	1,5	9,0	2,3	1,6	3,2	78,4
460	3,4	1,2	9,4	1,7	1,4	3,1	79,7
550	3,7	1,4	9,7	1,7	1,4	3,8	78,2
Mittelwert	3,7	1,4	9,4	1,9	1,5	3,4	78,8

Langzeitversuche

240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g **KL1945**, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 300 mL/min H₂

t [min]	U [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]								C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	Ethan	EtOH	HA	CO ₂	Propan	1-Prop.	
60	0,3	14,5	0,8	0,0	2,7	44,4	19,9	17,7	0,0	-
120	13,1	17,0	1,4	0,0	3,7	56,9	12,5	7,8	0,8	-
180	18,7	16,4	1,9	0,0	4,1	61,3	9,1	6,0	1,1	-
240	25,0	15,1	1,7	0,0	4,3	64,0	8,2	5,7	0,9	98,3
300	26,5	15,8	1,7	0,0	6,3	63,8	7,4	5,0	0,0	97,9
360	24,8	15,1	1,6	0,0	6,1	64,3	7,0	4,9	1,1	100,0
420	24,4	14,1	1,8	0,0	4,3	66,7	6,9	5,4	0,8	99,3
480	22,3	14,3	1,8	0,0	5,8	65,4	6,4	5,3	1,0	-
Mittelwert	24,6	15,3	1,6	0,0	4,7	60,8	9,7	7,2	0,7	98,9

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]								
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	CO ₂	Propan	Ethan	unbeka. Pro.
240	15,2	1,2	0,9	2,9	64,4	2,8	5,7	0,0	7,0
300	15,8	1,1	0,0	4,2	63,6	2,5	4,9	0,0	7,8
360	16,3	1,2	1,2	4,4	69,3	2,5	5,2	0,0	0,0
420	14,6	1,3	0,8	3,0	69,3	2,4	5,6	0,0	3,0
Mittelwert	15,5	1,2	0,7	3,6	66,7	2,5	5,4	0,0	4,4

240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g **KL1945**, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 300 mL/min H₂.*

* Bestimmung der Kohlenstoffselektivitäten nicht möglich.

t [min]	U [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]							C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	CO ₂	Propan	1-Prop.	
80	1,4	12,2	0,9	4,2	62,2	5,9	14,5	0,0	-
140	4,1	8,8	1,1	3,8	70,2	6,5	9,5	0,0	-
170	7,0	7,3	1,3	3,0	74,7	5,5	7,8	0,4	-
220	9,7	8,7	1,3	0,0	75,5	5,4	7,5	1,5	-
280	10,9	7,9	1,5	4,7	72,5	5,3	7,2	0,9	-
340	12,3	7,6	1,2	0,0	77,2	5,2	7,6	0,3	-
400	11,0	9,1	1,4	0,0	76,0	5,3	7,7	0,5	-
450	11,5	8,0	4,0	2,2	73,0	5,2	7,0	0,0	-
Mittelwert	11,4	8,7	1,6	2,2	72,7	5,5	8,6	0,5	-

240 °C, 35 bar H₂, 0,6 g **KL1945**, 3 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 300 mL/min H₂.*

* Bestimmung der Kohlenstoffselektivitäten nicht möglich.

t [min]	U [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]							C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	CO ₂	Propan	1-Prop.	
75	1,5	9,0	1,2	2,5	71,8	7,6	8,0	0,0	-
100	5,1	8,2	0,0	3,8	77,0	0,1	10,9	0,0	-
170	6,1	6,7	0,7	3,7	68,2	8,6	11,5	0,7	-
235	4,2	6,1	0,6	2,5	74,1	4,7	11,9	0,0	-
280	5,2	6,9	0,6	2,3	73,2	4,2	12,8	0,0	-
380	5,7	8,6	0,6	1,9	73,3	3,8	11,8	0,0	-
440	8,2	8,3	0,6	0,0	75,5	3,9	11,7	0,0	-
500	6,1	5,7	0,7	2,1	76,0	3,7	11,9	0,0	-
Mittelwert	5,9	7,8	0,7	2,3	74,1	4,1	10,9	0,1	-

8.4.10.3 Hydrogenolyse von Glycerol in der Gasphase

Rutheniumkatalysatoren

240 mL/min H₂, 2 g Ru/TiO₂, 34 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 245 °C, 1 Atmosphäre.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]				C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	
30	11,9	2,4	10,3	1,8	85,5	97,3
60	9,2	6,7	8,0	2,4	82,9	97,7
90	5,7	3,1	7,0	2,8	87,1	-
120	5,9	3,3	7,1	2,4	87,3	-
150	5,4	4,7	8,0	2,1	85,2	-
Mittelwert (60 – 150 min)	6,6	4,4	7,5	2,4	85,7	-

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]				
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	unbeka. Pro.
30	1,9	5,5	1,0	68,5	23,1
60	5,2	4,1	1,2	64,4	25,0

240 mL/min H₂, 2 g Ru/TiO₂, 27 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 245 °C, 1 Atmosphäre.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]				C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	
30	17,0	2,8	8,9	2,6	85,7	90,0
60	11,1	3,4	10,6	2,8	83,2	95,0
90	13,0	2,4	9,5	2,4	85,7	92,6
120	13,7	1,9	10,3	2,3	85,5	91,2
Mittelwert	13,7	2,6	9,8	2,6	85,0	92,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]				
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	unbeka. Pro.
30	1,2	2,5	0,8	36,5	58,9
60	2,0	4,1	1,1	47,7	45,2
90	1,1	2,8	0,7	38,0	57,4
120	0,7	2,6	0,6	32,0	64,2
Mittelwert	1,2	3,0	0,8	38,6	56,4

240 mL/min H₂, 2 g Ru/TiO₂, 17 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 245 °C, 1 Atmosphäre.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]				C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	
30	50,3	5,3	14,7	5,3	74,7	59,4
60	32,5	1,6	12,2	3,5	82,7	78,0
90	26,2	2,3	11,8	3,3	82,6	84,1
120	24,9	1,9	9,9	3,9	84,3	84,3
Mittelwert (60 – 120 min)	27,9	1,9	11,5	3,5	83,1	82,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]				
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	unbeka. Pro.
30	1,1	2,0	0,7	15,5	80,5
60	0,6	2,8	0,8	28,3	67,5
90	1,0	3,3	0,9	34,2	60,6
120	0,7	2,5	1,0	32,8	62,9
Mittelwert (60 – 120 min)	0,8	2,9	0,9	31,8	63,7

240 mL/min H₂, 2 g Ru/TiO₂, 7 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 245 °C,
1 Atmosphäre.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	2-Prop.	EtOH	HA	
30	32,4	7,8	14,9	0,3	6,6	70,4	80,5
60	33,3	7,2	15,2	0,4	6,7	70,5	80,3
90	32,1	7,6	15,5	0,5	6,8	69,6	81,6
Mittelwert	32,6	7,6	15,2	0,4	6,7	70,1	80,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	2-Prop.	EtOH	HA	unbeka. Pro.
30	3,3	4,2	0,1	1,9	30,1	60,3
60	3,2	4,5	0,2	2,0	31,0	59,2
90	3,5	4,8	0,2	2,1	32,2	57,2
Mittelwert	3,4	4,5	0,2	2,0	31,1	58,9

240 mL/min H₂, 2 g Ru/TiO₂, 4 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 245 °C,
1 Atmosphäre.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]						C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	HA	
30	40,6	7,8	15,7	0,9	0,2	7,6	67,7	71,9
60	43,6	7,7	15,1	1,0	0,4	7,0	68,7	70,0
Mittelwert	42,1	7,8	15,4	1,0	0,3	7,3	68,2	71,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]						
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	EtOH	HA	unbeka. Pro.
30	2,6	3,5	0,1	0,0	1,7	22,6	69,5
60	2,6	3,4	0,3	0,1	0,7	23,1	69,7
Mittelwert	2,6	3,5	0,2	0,1	1,2	22,8	69,6

Kupferkatalysatoren

Variation der Reaktionstemperatur an Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃

2 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 10 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 140 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 235 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	
30	78,3	10,2	9,0	1,5	77,8	1,6	87,7
60	81,3	8,1	9,5	1,3	79,8	1,3	84,9
90	78,7	7,9	9,6	1,2	80,0	1,3	86,3
120	79,6	7,2	8,6	1,0	81,8	1,3	77,2
150	78,2	7,2	9,2	1,1	81,1	1,4	82,4
Mittelwert	79,2	8,1	9,2	1,2	80,1	1,4	83,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	unbeka. Pro.
30	9,5	5,6	0,9	72,4	0,5	11,1
60	7,3	5,7	0,8	71,6	0,4	14,2
90	6,8	5,5	0,7	69,2	0,4	17,4
120	5,3	4,3	0,5	60,9	0,3	28,6
150	5,8	5,0	0,6	65,8	0,4	22,4
Mittelwert	7,0	5,2	0,7	68,0	0,4	18,7

2 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 10 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 140 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	
30	84,5	9,4	11,1	1,7	76,2	1,6	84,5
60	86,0	9,1	11,7	1,6	75,6	1,9	86,0
90	84,5	9,2	10,4	1,6	76,5	2,4	84,5
Mittelwert	85,0	9,3	11,0	1,6	76,1	2,0	85,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	unbeka. Pro.
30	7,3	5,7	0,9	58,6	0,4	27,2
60	7,2	6,2	0,9	59,7	0,5	25,6
90	7,0	5,2	0,8	58,1	0,6	28,3
Mittelwert	7,1	5,7	0,8	58,8	0,5	27,1

2 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 10 mL/h 40 Ma.%ige Glycerollösung, 140 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, **255 °C.**

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	
30	92,9	13,0	13,8	2,2	68,7	2,3	92,9
60	90,8	10,3	13,2	1,8	72,5	2,2	90,8
90	92,2	11,8	13,6	2,3	69,8	2,6	92,2
Mittelwert	92,0	11,7	13,5	2,1	70,3	2,4	92,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	unbeka. Pro.
30	12,3	8,8	1,4	65,4	0,7	11,4
60	8,9	7,5	1,0	62,3	0,6	19,6
90	10,4	8,0	1,3	61,8	0,8	17,6
Mittelwert	10,5	8,1	1,2	63,2	0,7	16,2

2 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 10 mL/h 40 Ma.%ige Glycerollösung, 140 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, **275 °C.**

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]						C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	MeOH	
30	99,7	26,0	8,9	0,8	9,0	49,5	5,8	56,6
60	99,5	17,9	13,8	0,3	5,3	58,8	3,9	63,4
90	99,3	17,9	14,0	0,1	5,1	59,2	3,7	67,7
120	99,6	14,9	14,0	0,0	5,3	61,7	4,1	79,6

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]						C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	MeOH	
150	99,4	18,1	14,7	0,0	4,6	58,4	4,1	81,0
180	99,7	18,1	14,7	0,0	5,3	60,2	1,7	63,1
Mittelwert	99,5	18,8	13,4	0,2	5,8	58,0	3,9	68,6

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]						
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	EtOH	HA	MeOH	unbeka. Pro.
30	16,3	3,7	0,5	3,8	43,5	1,2	31,0
60	12,4	6,4	0,2	2,4	44,2	0,9	33,4
90	13,2	6,9	0,1	2,5	45,8	0,9	30,6
120	13,1	8,2	0,0	3,1	54,0	1,2	20,5
150	14,1	7,6	0,0	2,4	45,4	1,1	29,5
180	14,9	8,1	0,0	2,9	49,4	0,5	24,3
Mittelwert	14,0	6,8	0,1	2,8	47,1	1,0	28,2

Variation des Wasserstoffvolumenstroms an Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃

2 g Cu/ZnO/Al₂O₃-γ-Al₂O₃, 10 mL/h 40 Ma.%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂, 1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	
30	87,7	24,8	11,7	2,2	58,3	3,0	85,0
60	88,0	23,4	12,1	1,0	61,1	2,3	82,6
90	87,3	23,6	12,4	1,4	60,7	2,0	85,6
Mittelwert	87,6	23,9	12,1	1,5	60,1	2,4	84,4

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	unbeka. Pro.
30	22,5	7,1	1,3	52,9	0,9	15,3
60	20,4	7,1	0,6	53,5	0,7	17,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	unbeka. Pro.
90	21,4	7,5	0,8	55,0	0,6	14,8
Mittelwert	21,4	7,2	0,9	53,8	0,7	16,0

2 g Cu/ZnO/Al₂O₃- γ -Al₂O₃, 10 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 330 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	
30	88,8	29,4	11,8	1,7	54,7	2,4	80,7
60	88,9	30,7	12,0	1,7	53,0	2,6	85,6
90	88,9	30,7	12,0	1,7	53,0	2,6	81,1
Mittelwert	88,9	30,3	11,9	1,7	53,6	2,5	82,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	MeOH	unbeka. Pro.
30	25,2	6,7	1,0	46,9	0,7	19,5
60	28,0	7,3	1,0	48,3	0,8	14,6
90	26,3	6,7	1,2	46,1	0,6	19,1
Mittelwert	26,5	6,9	1,1	47,1	0,7	17,7

Einfluss von Druck, Temperatur und Wasserstoffvolumenstrom an Cu/SiO₂

1 g Cu/SiO₂ (Cu/SiO₂ IT 0,05), 5 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis nachgewiesenen Produkte [%]				C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	
30	95,2	35,7	3,2	0,6	60,4	90,1
60	95,5	30,0	3,5	0,2	66,0	98,7
90	93,0	26,9	3,5	0,2	69,4	-
120	92,8	24,1	3,7	0,2	72,0	97,7

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis nachgewiesenen Produkte [%]				C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	EtOH	HA	
150	92,5	25,8	3,5	0,2	70,5	-
180	93,5	25,7	3,5	0,2	70,6	-
210	92,9	26,5	3,7	0,2	69,6	-
240	92,4	27,0	3,6	0,2	69,1	-
270	93,2	26,0	3,5	0,2	70,3	95,1
Mittelwert	93,4	26,0	3,6	0,2	70,2	95,4

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]				
	1,2-PDO	ET	EtOH	HA	unbeka. Pro.
30	32,4	1,9	0,4	54,8	10,5
60	30,0	2,4	0,2	63,7	3,7
120	23,9	2,4	0,1	66,7	6,9
270	24,9	2,2	0,1	62,7	10,1
Mittelwert	27,8	2,2	0,2	62,0	7,8

1 g Cu/SiO₂ (Cu/SiO₂ IT 0,05), 5 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂,
10 bar, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	Propan	CO ₂	HA	
30	89,2	75,4	3,6	2,3	4,8	13,9	90,1
60	92,0	77,6	4,0	2,1	4,3	11,9	93,2
90	91,8	78,4	4,9	2,0	4,4	10,4	97,1
120	91,2	79,0	3,9	2,0	4,1	11,0	-
150	91,1	78,6	3,9	1,9	4,3	11,3	-
180	90,9	77,8	3,8	2,1	4,3	11,9	96,9
210	90,3	77,9	3,8	2,1	4,1	12,1	99,1
240	90,5	78,4	3,5	1,9	4,0	12,1	-
270	90,9	77,8	3,7	2,0	4,5	12,0	-
Mittelwert	90,9	77,9	3,9	2,0	4,3	11,9	95,3

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	Propan	CO ₂	HA	unbeka. Pro.
30	70,2	2,2	2,1	1,5	12,9	11,1
60	75,0	2,6	2,1	1,4	11,5	7,4
90	79,5	3,3	2,0	1,5	10,5	3,2
180	78,4	2,6	2,1	1,5	12,0	3,4
210	80,4	2,6	2,1	1,4	12,5	1,0
270	78,4	2,6	2,1	1,6	12,0	3,2
Mittelwert	77,0	2,6	2,1	1,5	11,9	4,9

1 g Cu/SiO₂ (Cu/SiO₂ IT 0,05), 5 mL/h 40 Ma.%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂,
15 bar, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	Propan	CO ₂	HA	
30	90,7	70,3	4,5	1,5	5,1	18,6	83,5
60	90,5	75,5	4,2	1,4	4,3	14,6	92,5
90	91,9	79,8	4,1	1,2	3,4	11,4	96,8
120	93,7	81,6	3,8	1,2	4,1	9,4	99,0
150	94,4	81,7	3,7	1,3	4,4	8,8	95,6
180	92,8	80,8	3,9	1,2	4,3	9,8	97,1
210	91,2	79,5	4,4	1,2	4,4	10,4	-
Mittelwert	92,2	78,5	4,1	1,3	4,3	11,9	94,1

t [min]	Kohlenstoffselektivitäten [%]					
	1,2-PDO	ET	Propan	CO ₂	HA	unbeka. Pro.
30	60,5	2,6	1,2	1,5	16,0	18,2
60	72,3	2,7	1,3	1,4	14,0	8,3
90	79,9	2,7	1,2	1,1	11,5	3,5
120	84,0	2,6	1,2	1,4	9,6	1,1
150	81,4	2,5	1,3	1,5	8,8	4,6
180	81,7	2,6	1,2	1,5	9,9	3,1
Mittelwert	81,8	2,6	1,2	1,4	10,0	3,0

1 g Cu/SiO₂ (Cu/SiO₂ IT 0,05), 5 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 300 mL/min H₂,
15 bar, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	Propan	CO ₂	HA	
30	85,1	70,6	3,7	1,5	4,5	19,8	-
60	93,2	83,8	3,6	1,2	3,9	7,4	98,7
90	92,3	85,5	3,7	1,3	4,1	5,4	99,9
120	92,4	86,2	3,7	1,2	4,1	4,8	99,2
150	93,4	86,1	3,7	1,7	3,8	4,8	99,0
180	93,0	85,7	3,9	1,4	4,3	4,7	99,0
210	92,5	86,2	3,9	1,4	3,6	4,9	99,3
Mittelwert	92,7	83,4	3,7	1,4	4,0	5,3	99,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	Propan	CO ₂	HA	unbeka. Pro.
60	85,9	2,5	1,2	1,3	7,6	1,4
90	88,9	2,5	1,3	1,3	5,7	0,3
120	89,0	2,6	1,1	1,3	4,9	1,0
150	88,5	2,5	1,6	1,2	4,9	1,3
180	88,4	2,7	1,4	1,4	4,9	1,2
210	88,8	2,7	1,4	1,4	5,0	0,7
Mittelwert	88,3	2,6	1,3	1,3	5,5	1,0

1 g Cu/SiO₂ (Cu/SiO₂ IT 0,05), 5 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 300 mL/min H₂,
15 bar, 255 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	Propan	CO ₂	HA	
30	99,4	84,3	4,2	1,5	2,9	7,1	97,6
60	99,5	85,0	4,2	1,6	3,2	6,0	96,1
90	99,6	85,9	4,3	1,6	2,7	5,5	94,7

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	Propan	CO ₂	HA	
120	99,7	86,4	4,2	1,6	2,5	5,3	94,1
150	99,6	86,2	4,1	1,6	2,8	5,4	95,7
180	99,6	85,7	4,3	1,5	3,2	5,4	95,5
210	99,7	86,3	4,4	1,5	2,5	5,3	95,3
240	99,7	85,8	4,3	1,3	3,4	5,1	93,9
Mittelwert	99,6	85,7	4,2	1,5	2,9	5,6	95,4

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	Propan	CO ₂	HA	unbeka. Pro.
30	85,1	2,8	1,5	1,0	7,1	2,4
60	84,7	2,8	1,6	1,1	6,0	3,9
90	84,0	2,8	1,6	0,9	5,4	5,4
120	83,8	2,7	1,6	0,8	5,1	6,0
150	85,1	2,7	1,6	0,9	5,4	4,4
180	84,8	2,8	1,5	1,1	5,3	4,5
210	84,9	2,9	1,5	0,8	5,2	4,8
240	83,7	2,8	1,3	1,1	5,0	6,1
Mittelwert	84,5	2,8	1,5	1,0	5,6	4,7

Einfluss der spezifischen Kupferoberfläche

Dehydratisierung von Glycerol

1 g Cu/SiO₂ (5Cu/SiO₂ IW), 5 mL/h 40 Ma.%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	37,5	1,5	1,9	96,5	92,3
60	31,6	0,1	1,6	98,3	88,2
90	29,3	1,1	1,7	97,3	88,5

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
120	22,8	2,1	1,0	96,9	94,7
150	22,9	0,1	1,0	98,9	94,6
180	23,5	0,3	1,1	98,5	93,5
210	25,4	0,1	1,0	98,9	90,7
240	24,6	0,2	1,1	98,7	91,5
270	22,8	0,1	1,2	98,7	93,8
Mittelwert	23,7	0,5	1,1	98,4	92,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbek. Pro.
30	1,2	1,0	77,3	20,4
60	0,0	0,7	61,6	37,7
90	0,7	0,7	60,7	38,0
120	1,6	0,5	74,9	23,0
150	0,1	0,5	76,2	23,2
180	0,2	0,6	71,6	27,6
210	0,1	0,4	63,3	36,2
240	0,2	0,5	64,9	34,5
270	0,1	0,6	72,2	27,1
Mittelwert	0,5	0,6	69,2	29,7

1 g Cu/SiO₂ (10Cu/SiO₂ IW), 5 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	60,2	5,1	4,8	90,2	90,6
60	40,1	1,1	4,8	94,1	95,6
90	38,6	0,8	5,0	94,2	82,7
120	39,2	0,3	4,8	94,9	91,8

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
150	38,8	0,9	5,0	94,1	84,4
180	38,1	0,7	4,8	94,5	-
210	41,1	0,2	4,9	94,9	76,3
240	36,7	0,1	4,6	95,3	73,8
Mittelwert	38,9	0,6	4,8	94,6	85,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	4,3	2,7	77,4	15,6
60	1,0	4,0	87,0	8,0
90	0,6	4,4	65,4	29,7
120	0,3	3,7	79,7	16,4
150	0,6	3,8	66,2	29,3
210	0,1	3,2	54,6	42,1
240	0,1	3,1	49,0	47,9
Mittelwert	0,5	3,7	72,0	23,8

1 g Cu/SiO₂ (20Cu/SiO₂ IW 400), 5 mL/h 40 Ma.%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	37,4	8,4	4,0	87,6	94,3
60	25,9	7,2	5,0	87,8	-
90	22,8	8,2	5,0	86,8	-
120	20,5	9,9	4,9	85,2	-
150	23,1	7,8	4,9	87,3	-
180	22,9	4,3	5,1	90,6	-
210	24,8	5,0	4,8	90,2	-
240	25,0	5,7	5,5	88,8	99,3
270	23,9	6,3	4,8	88,9	-
Mittelwert	23,6	6,8	5,0	88,2	96,8

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	7,2	2,3	75,2	15,3
240	5,7	3,6	88,0	2,7
Mittelwert	6,4	3,0	81,6	9,0

1 g Cu/SiO₂ (20Cu/SiO₂ IW 600), 5 mL/h 40 Ma.%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	93,8	2,9	4,3	92,9	27,3
60	30,3	1,7	5,1	93,2	96,3
90	49,6	3,4	5,0	91,7	81,3
120	24,5	0,7	4,5	94,9	-
150	26,3	0,3	4,8	94,9	97,7
180	26,9	1,6	4,5	93,8	96,3
210	24,2	1,8	4,7	93,5	99,3
240	26,7	0,8	4,7	94,5	94,5
270	26,9	3,1	4,8	92,1	94,4
Mittelwert	25,9	1,4	4,7	94,0	94,3

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	0,7	0,7	21,2	77,5
60	1,5	3,1	83,3	12,1
90	2,1	2,1	58,0	37,8
150	0,3	3,0	87,9	8,8
180	1,4	2,7	82,3	13,6
210	1,7	3,1	92,1	3,1
240	0,7	2,5	76,4	20,5
270	2,5	2,6	74,0	20,9
Mittelwert	1,4	2,4	71,9	16,7

1 g Cu/SiO₂ (Cu/SiO₂ IT 0,015), 5 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	52,9	19,8	5,7	74,5	-
60	46,0	28,4	5,3	66,3	-
90	52,9	31,2	4,9	64,0	99,5
120	51,8	26,0	5,5	68,5	-
150	55,8	27,1	5,2	67,7	93,2
180	48,0	19,6	6,3	74,1	-
210	54,7	24,8	5,6	69,5	-
240	55,2	22,9	5,4	71,8	93,0
270	47,6	20,0	5,5	74,4	93,2
Mittelwert	51,5	25,0	5,5	69,5	

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
90	31,4	3,3	64,4	0,9
150	24,4	3,1	60,7	11,8
240	20,4	3,2	64,1	12,2
270	17,9	3,3	66,5	12,3
Mittelwert	23,5	3,2	63,9	9,3

1 g Cu/SiO₂ (Cu/SiO₂ IT 0,2), 5 mL/h 40 Ma,%ige Glycerollösung, 240 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
30	98,2	31,7	4,3	64,0	74,1
60	97,2	27,5	3,8	68,8	94,3
90	93,8	22,1	3,4	74,5	85,4

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]			C-BL [%]
		1,2-PDO	ET	HA	
120	93,4	21,0	3,8	75,1	87,2
150	93,5	20,4	3,6	76,0	82,9
180	92,2	20,1	4,4	75,5	86,4
210	92,5	19,9	3,9	76,2	86,3
240	92,9	19,8	3,7	76,5	83,0
270	92,3	19,1	3,8	77,1	91,6
Mittelwert	92,9	21,2	3,8	75,0	85,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]			
	1,2-PDO	ET	HA	unbeka. Pro.
30	23,7	2,1	47,8	26,3
60	26,2	2,4	63,7	7,7
90	19,0	1,9	61,1	18,0
120	18,4	2,2	62,1	17,2
150	16,9	2,0	58,8	22,3
180	17,4	2,5	60,3	19,8
210	17,2	2,2	60,9	19,7
240	16,4	2,0	58,7	22,8
270	17,6	2,3	65,5	14,5
Mittelwert	19,2	2,2	59,9	18,7

Hydrierung von Hydroxyacetone

2 g Cu/SiO₂ (10Cu/SiO₂ IW), 5 mL/h 40 Ma,%ige Hydroxyacetone-lösung, 240 mL/min H₂,
1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]	C-BL [%]
		1,2-PDO	
30	17,8	100	98,8
60	16,3	100	-
90	12,9	100	-

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]	C-BL [%]
		1,2-PDO	
120	14,0	100	94,7
150	10,5	100	93,8
180	15,2	100	98,0
210	13,4	100	95,6
Mittelwert	13,2	100	96,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]	
	1,2-PDO	unbeka. Pro.
30	93,9	6,1
120	69,4	30,6
150	61,7	38,3
180	87,5	12,5
210	68,2	31,8
Mittelwert	72,1	27,9

2 g Cu/SiO₂ (20Cu/SiO₂ IW 600), 10 mL/h 40 Ma,%ige Hydroxyacetonlösung,
240 mL/min H₂, 1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]	C-BL [%]
		1,2-PDO	
30	9,6	100	-
60	8,6	100	99,0
90	9,8	100	98,4
120	10,6	100	98,2
150	10,0	100	-
Mittelwert	9,7	100	98,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]	
	1,2-PDO	unbeka. Pro.
60	89,0	11,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]	
	1,2-PDO	unbeka. Pro.
90	84,9	15,1
120	83,5	16,5
Mittelwert	85,8	14,2

2 g Cu/SiO₂ (Cu/SiO₂ IT 0,05), 10 mL/h 40 Ma,%ige Hydroxyacetonlösung, 240 mL/min H₂, 1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]	C-BL [%]
		1,2-PDO	
30	45,2	100	-
60	45,9	100	-
90	45,6	100	98,0
120	45,7	100	99,1
Mittelwert	45,6	100	98,6

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]	
	1,2-PDO	unbeka. Pro.
90	95,8	4,2
120	98,2	1,8
Mittelwert	97,0	3,0

2 g Cu/SiO₂ (5Cu/SiO₂ IW), 10 mL/h 40 Ma,%ige Hydroxyacetonlösung, 240 mL/min H₂, 1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]	C-BL [%]
		1,2-PDO	
30	3,4	100	-
60	7,3	100	-
90	4,2	100	-
120	6,1	100	-

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]	C-BL [%]
		1,2-PDO	
150	5,8	100	97,4
180	6,1	100	96,6
Mittelwert	5,5	100	97,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]	
	1,2-PDO	unbeka. Pro.
150	68,0	32,0
180	57,3	42,7
Mittelwert	62,7	37,3

2 g Cu/SiO₂ (20Cu/SiO₂ IW 400), 10 mL/h 40 Ma,%ige Hydroxyacetonlösung, 240 mL/min H₂, 1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]	C-BL [%]
		1,2-PDO	
30	8,5	100	97,7
60	5,5	100	-
90	6,3	100	-
120	6,3	100	-
Mittelwert	6,7	100	97,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]	
	1,2-PDO	unbeka. Pro.
30	72,8	27,2

2 g Cu/SiO₂ (Cu/SiO₂ IT 0,015), 10 mL/h 40 Ma.%ige Hydroxyacetonlösung, 240 mL/min H₂, 1 Atmosphäre, 245 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]	C-BL [%]
		1,2-PDO	
30	33,6	100	-
60	32,0	100	-
90	34,5	100	99,7
120	31,9	100	-
150	35,1	100	93,1
180	34,4	100	98,7
Mittelwert	33,6	100	97,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]	
	1,2-PDO	unbeka. Pro.
90	99,0	1,0
150	80,4	19,6
180	96,2	3,8
Mittelwert	91,9	8,1

Darstellung von 1,3-Propandiol

1 g Pt/WO₃/ZrO₂ I, 300 mL/min H₂, 5 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 10 bar, 250 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]				
		1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO
30	24,3	50,1	5,5	1,1	5,7	28,3
60	18,4	45,6	6,3	1,4	3,9	28,3
90	11,2	38,2	6,6	0,9	4,8	33,2
120	7,7	39,1	5,3	1,7	5,9	26,1
150	7,0	35,9	6,8	0,0	6,1	26,2
Mittelwert	-	-	6,1	1,0	5,3	28,4

t [min]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
	Acro.	AA	PA	CO ₂	Propan	
30	0,2	1,6	1,1	0,2	6,3	95,1
60	0,2	2,1	1,9	0,3	9,9	95,8
90	0,3	1,9	1,4	0,1	12,6	99,7
120	0,3	1,8	2,1	0,1	17,5	99,2
150	0,4	1,4	2,9	0,1	20,2	98,9
Mittelwert	0,3	1,8	1,9	0,2	-	97,7

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO	Acro.
30	40,0	2,9	0,8	4,5	22,6	0,2
60	35,2	3,2	1,1	3,0	21,8	0,1
90	37,3	4,3	0,9	4,7	32,4	0,3
120	35,2	3,2	1,6	5,4	23,5	0,2
150	30,1	3,8	0,0	5,1	21,9	0,3
Mittelwert	-	3,5	0,9	4,6	24,4	0,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]				
	AA	PA	CO ₂	Propan	unbeka. Pro.
30	1,3	0,9	0,0	5,0	21,8
60	1,6	1,5	0,1	7,6	24,7
90	1,8	1,4	0,0	12,3	4,6
120	1,6	1,9	0,0	15,8	11,6
150	1,2	2,4	0,0	16,9	18,2
Mittelwert	1,5	1,6	0,0	-	16,2

1 g Pt/WO₃/ZrO₂ I, 300 mL/min H₂, 5 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 10 bar, 300 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]				
		1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO
180	21,1	27,3	6,5	2,5	6,9	27,2
210	33,8	23,4	5,2	3,3	12,3	16,7
240	33,9	19,4	5,0	4,0	13,9	12,1
Mittelwert	33,8	21,4	5,1	3,6	13,1	14,4

t [min]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
	Acro.	AA	PA	CO ₂	Propan	
180	9,0	7,4	0,0	0,2	13,0	91,0
210	12,5	17,7	0,0	0,1	8,9	92,7
240	14,9	21,9	0,0	0,1	8,8	90,8
Mittelwert	13,7	19,8	0,0	0,1	8,8	91,5

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO	Acro.
180	19,2	3,0	1,7	4,9	19,1	6,3
210	18,3	2,7	2,6	9,6	13,1	9,8
240	14,1	2,4	2,9	10,1	8,8	10,9
Mittelwert	-	2,7	2,4	9,9	-	10,4

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]				
	AA	PA	CO ₂	Propan	unbeka. Pro.
180	5,2	0,0	0,0	9,2	31,2
210	13,8	0,0	0,0	7,0	23,1
240	15,9	0,0	0,0	6,4	28,3
Mittelwert	14,9	0,0	0,0	7,5	27,5

1 g Pt/WO₃/ZrO₂ I, 300 mL/min H₂, 5 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 10 bar, 250 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]				
		1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO
30	29,7	35,1	8,3	8,3	7,8	19,2
60	31,3	35,6	8,4	8,8	8,0	19,5
90	27,2	34,6	9,3	7,6	6,4	21,4
Mittelwert	29,4	35,1	8,7	8,2	7,4	20,0

t [min]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
	Acrolein	Allylalkohol	Propional.	CO ₂	Propan	
30	0,0	3,9	0,0	6,6	10,7	89,2
60	0,0	3,6	0,0	7,4	8,7	87,1
90	0,0	3,0	0,0	6,5	11,2	90,6
Mittelwert	0,0	3,5	0,0	6,8	10,2	89,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO	Acro.
30	22,4	3,5	5,3	5,0	12,3	0,0
60	21,0	3,3	5,2	4,7	11,5	0,0
90	22,7	4,1	5,0	4,2	14,0	0,0
Mittelwert	22,0	3,6	5,2	4,6	12,6	0,0
t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	AA	PA	CO ₂	Propan	unbeka. Pro.	
30	2,5	0,0	1,4	6,8	40,8	
60	2,1	0,0	1,4	5,1	45,5	
90	2,0	0,0	1,4	7,3	39,4	
Mittelwert	2,2	0,0	1,4	6,4	41,9	

1 g Pt/WO₃/ZrO₂ I, 300 mL/min H₂, 15 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 10 bar, 290 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]				
		1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO
30	40,6	35,9	11,4	8,8	12,7	16,8
60	38,7	37,9	12,0	7,7	8,0	19,2
90	39,9	40,7	12,6	7,7	8,0	16,3
120	38,6	39,7	12,6	7,1	8,2	18,4
150	36,2	38,2	12,4	6,9	8,4	20,2
180	34,8	38,2	12,5	6,4	8,3	19,1
210	32,9	36,9	11,7	6,4	8,8	20,5
240	33,0	35,6	11,5	6,9	8,5	21,4
Mittelwert	36,8	37,9	12,1	7,2	8,9	19,0
t [min]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
	Acro.	AA	PA	CO ₂	Propan	
30	0,0	6,8	0,0	5,6	2,0	86,6
60	0,0	7,0	0,0	6,0	2,1	86,1
90	0,0	6,8	0,0	5,7	2,2	85,4
120	0,0	5,9	0,0	6,1	2,0	86,9

t [min]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
	Acro.	AA	PA	CO ₂	Propan	
150	0,0	6,0	0,0	5,9	2,0	89,3
180	0,0	6,0	0,0	7,2	2,4	90,0
210	0,0	5,0	0,0	8,0	2,6	90,5
240	0,0	5,7	0,0	8,0	2,5	90,7
Mittelwert	0,0	6,1	0,0	6,6	2,2	88,2

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO	Acro.
30	24,0	5,1	5,9	8,5	11,2	0,0
60	24,3	5,1	4,9	5,1	12,3	0,0
90	25,8	5,3	4,9	5,1	10,3	0,0
120	26,2	5,5	4,7	5,4	12,2	0,0
150	26,9	5,8	4,9	5,9	14,2	0,0
180	27,2	5,9	4,6	5,9	13,6	0,0
210	26,2	5,5	4,6	6,3	14,6	0,0
240	25,6	5,5	4,9	6,1	15,4	0,0
Mittelwert	25,8	5,5	4,9	6,0	13,0	0,0

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]				
	AA	PA	CO ₂	Propan	unbeka. Pro.
30	4,6	0,0	1,3	1,4	38,1
60	4,5	0,0	1,3	1,3	41,0
90	4,3	0,0	1,2	1,4	41,7
120	3,9	0,0	1,3	1,3	39,4
150	4,3	0,0	1,4	1,4	35,2
180	4,2	0,0	1,7	1,7	35,2
210	3,6	0,0	1,9	1,9	35,4
240	4,1	0,0	1,9	1,8	34,7
Mittelwert	4,2	0,0	1,5	1,5	37,6

1 g Pt/WO₃/ZrO₂, I, 300 mL/min H₂, 7 mL/h 40 Ma.%ige wässrige Glycerollösung, 10 bar, 290 °C.

t [min]	Umsatz [%]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]				
		1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO
270	44,1	32,7	10,7	11,5	4,9	22,4
300	47,1	33,5	11,2	12,6	4,3	20,1
330	49,1	34,7	10,9	13,1	4,2	18,7
360	47,9	34,5	11,5	12,6	4,1	19,2
Mittelwert	47,0	33,8	11,1	12,4	4,4	20,1
t [min]	Selektivität auf Basis aller nachgewiesenen Produkte [%]					C-BL [%]
	Acro.	AA	PA	CO ₂	Propan	
270	0,0	7,3	0,0	6,1	4,5	94,4
300	0,0	7,8	0,0	6,0	4,6	89,7
330	0,0	7,6	0,0	6,3	4,6	88,0
360	0,0	7,5	0,0	6,4	4,2	88,1
Mittelwert	0,0	7,5	0,0	6,2	4,5	90,1

t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	1,2-PDO	ET	1-Prop.	2-Prop.	1,3-PDO	Acro.
270	28,3	6,2	10,0	4,3	19,4	0.0
300	25,9	5,8	9,8	3,3	15,6	0.0
330	26,0	5,5	9,8	3,1	14,0	0.0
360	25,6	5,7	9,3	3,1	14,2	0.0
Mittelwert	26,5	5,8	9,7	3,4	15,8	0,0
t [min]	Kohlenstoffselektivität [%]					
	AA	PA	CO ₂	Propan	unbeka. Pro.	
270	6,3	0,0	1,8	3,9	28,5	
300	6,0	0,0	1,5	3,6	31,1	
330	5,7	0,0	1,6	3,4	31,8	
360	5,6	0,0	1,6	3,1	37,6	
Mittelwert	5,9	0,0	1,6	3,5	27,8	

Arne Martin Bienholz
Goethestr. 48
64285 Darmstadt

Darmstadt, den 25.05.2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Arne Martin Bienholz

Arne Martin Bienholz
Goethestr. 48
64285 Darmstadt

Darmstadt, den 25.05.2012

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Arne Martin Bienholz

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Arne Martin Bienholz
Geburtsdatum: 25.03.1982
Geburtsort: Dieburg

Schulausbildung

1988 – 1992 Friedensschule, Groß-Zimmern (Grundschule)
1992 – 2001 Edith-Stein-Schule, Darmstadt (Gymnasium)

Hochschulstudium

September 2001 – August 2007 Studium der Chemie an der
Technischen Universität Darmstadt
Januar 2007 – August 2007 Diplomarbeit am Ernst-Berl-Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Technischen Universität
Darmstadt mit dem Thema:
*Kinetische Modellierung der Hydrierung von Isomaltu-
lose an heterogenen Rutheniumkatalysatoren*
Betreuer: Prof. Dr. Peter Claus
August 2007 Hochschulabschluss: Diplom-Ingenieur
September 2007 – Juli 2012 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Ernst-
Berl-Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie der Technischen Universität Darmstadt
Betreuer: Prof. Dr. Peter Claus
Seit März 2011 Entwicklungsingenieur bei GE Jenbacher